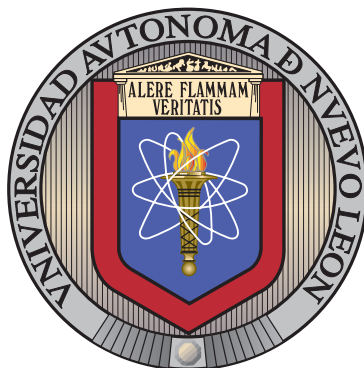


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA



ENVEJECIMIENTO DE ALEACIONES RESISTENTES AL CALOR

35Cr-45Ni ALTO Y BAJO CARBONO

Por

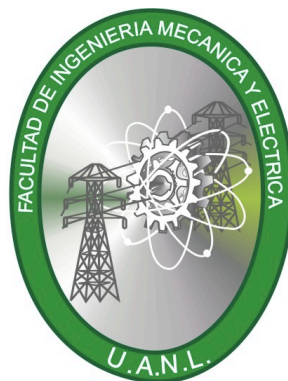
M. en C. IRERI AYDÉE SUSTAITA TORRES

Como requisito parcial para obtener el Grado de
DOCTOR EN INGENIERÍA DE MATERIALES

Febrero 2012

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA



ENVEJECIMIENTO DE ALEACIONES RESISTENTES AL CALOR

35Cr-45Ni ALTO Y BAJO CARBONO

Por

M. en C. IRERI AYDÉE SUSTAITA TORRES

Como requisito parcial para obtener el Grado de
DOCTOR EN INGENIERÍA DE MATERIALES

Febrero 2012

Universidad Autónoma de Nuevo León
Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica
División de Estudios de Postgrado

Los miembros del Comité de Tesis recomendamos que la Tesis: **“Envejecimiento de aleaciones resistentes al calor 35Cr-45Ni alto y bajo carbono”**, realizada por la M.C. Ileri Aydée Sustaita Torres con número de matrícula: 456554, sea aceptada para su defensa como opción al grado de Doctor en Ciencias de la Ingeniería con Especialidad en Materiales.

El Comité de Tesis



Dr. Rafael Colás Ortiz

Asesor



Dr. Sergio Haro Rodríguez

Revisor



Dra. Martha Guerrero Mata

Revisor



Dr. Abraham Velasco Téllez

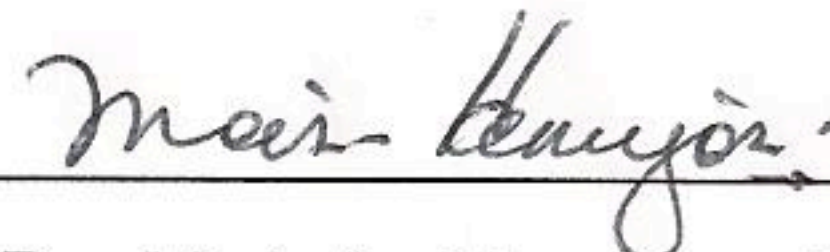
Revisor



Dra. Maribel de la Garza Garza

Revisor

Vo. Bo.



Dr. Moisés Hinojosa Rivera

División de Estudios de Postgrado

San Nicolás de los Garza, Nuevo León, Febrero de 2012.

AGRADECIMIENTOS

Quiero expresar mi más sincero agradecimiento al Dr. Rafael Colás Ortiz por la confianza y el apoyo que me brindó para la realización del presente trabajo de investigación. Además también de manera especial al Dr. Sergio Haro Rodríguez por su gran compromiso y dedicación. A la Dra. Maribel de la Garza Garza por su ayuda con los tratamientos térmicos y sus comentarios. A la Dra. Martha Guerrero Mata por su apoyo con los análisis de difracción y sus valiosas sugerencias. Y al Dr. Abraham Velasco Telléz por ayudarme con la discusión de los resultados y sus valiosas contribuciones.

Quiero también agradecer todo el apoyo institucional y económico de la Universidad Autónoma de Zacatecas (UAZ) y del Programa de Mejoramiento del Profesorado (PROMEP).

Agradezco al Dr. Carlos Lizcano Zaluica por los materiales que nos proporcionó y al M.C. Julián Rodríguez Hernández por su ayuda en los ataques electroquímicos, a la Dra. Patricia del Carmen Zambrano Robledo su ayuda para la microscopía electrónica de barrido, al Dr. Eduardo Valdéz Covarrubias del Instituto Tecnológico de Saltillo y al M.C. Josué Amílcar Aguilar Martínez del Laboratorio de Rayos X del Centro de Investigación en Materiales Avanzados S.C su ayuda con los análisis de difracción de rayos X. A los técnicos y a los compañeros tanto de la Universidad como de los diferentes laboratorios donde trabajamos. Al Dr. Jesús Madrigal Melchor por su gran ayuda a lo largo de estos tres años.

Agradezco a mi familia y amigos que me brindaron su paciencia, apoyo, tiempo e información para el logro de mis objetivos. A la Sra. María Elena Melchor Acosta y al Sr. Guadalupe Madrigal Longoria por toda su ayuda y cariño.

Dedico esta Tesis a :

Mis padres: Beatriz y José Luis.

Mis hijos: Azael, Frida y Jesús.

Y a mi amado esposo Jesús.

Planteamiento del problema

El conocimiento de las transformaciones microestructurales que ocurren en las aleaciones resistentes al calor durante el envejecimiento, permite entender su comportamiento durante el servicio, sobre todo cuando éstas trabajan en condiciones críticas.

La información disponible de aleaciones como las que contienen 35Cr-45Ni no es muy amplia, ya que en ocasiones sólo se cuenta con la que el fabricante proporciona.

El estudio del comportamiento microestructural y de las propiedades mecánicas de las aleaciones resistentes al calor es de enorme importancia para la industria petroquímica y del acero, entre otras, así como para las empresas fabricantes de las mismas. A partir de estos estudios, y a través de la retroalimentación, las empresas fabricantes desarrollan nuevos productos de calidad mejorada.

En México existen una industria del acero y petroquímica fuerte, que emplea este tipo de aceros y que se verían beneficiados con los resultados de esta investigación.

Objetivos particulares:

- Obtener la caracterización microestructural y de las propiedades mecánicas de las aleaciones en su condición de metal base (es importante señalar que la condición de metal base se refiere a la aleación tal como se entrega del fabricante).
- Analizar las transformaciones microestructurales y de las propiedades mecánicas que ocurren en las aleaciones al ser sometidas a un tratamiento térmico de envejecimiento a 750°C por 1000 h.
- Comparar los resultados obtenidos en las dos aleaciones 35Cr-45Ni (alto y bajo carbono) y encontrar el efecto que el diferente contenido de carbono tiene en los resultados encontrados. Así como comparar los resultados con otras aleaciones similares.

Preguntas de la investigación

- 1.- ¿Cuál es la microestructura presente en los aceros en su condición de metal base y como se ve afectada con la diferencia de carbono contenido en las aleaciones?
- 2.- ¿Cómo se afecta la microestructura de los aceros cuando son sometidos a un tratamiento térmico de envejecido?
- 3.- ¿Cómo el tiempo de envejecido está relacionado con los cambios microestructurales?
- 4.- ¿Cuáles son las propiedades mecánicas de los aceros en su condición de metal base y como se ven afectadas cuando se somete a estos a diferentes tiempos de envejecido?
- 5.- ¿Existe diferencia en el comportamiento microestructural y mecánico de los aceros debido a su contenido de carbono?

Hipótesis

- El tipo de carburos precipitados y sus transformaciones metalúrgicas durante el envejecimiento en las aleaciones estudiadas depende del tipo de aleación (composición química), temperatura y tiempo de envejecimiento.
- En las aleaciones 35Cr-45Ni, el contenido de carbono tiene una gran influencia sobre la precipitación de carburos secundarios en la matriz al ser sometidas a altas temperaturas de envejecimiento, esto a su vez, modifica las propiedades mecánicas de las aleaciones.

TABLA DE CONTENIDO

	Página
RESUMEN	8
CAPÍTULO 1	
INTRODUCCIÓN	9
CAPÍTULO 2	
REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	12
2.1 Aceros Inoxidables	12
2.1.1 Clasificación de los Aceros Inoxidables	12
2.2 Aceros Resistentes al Calor y a la Corrosión	16
2.2.1. Designación y Composición	18
2.2.2. Aceros Resistentes a la Corrosión	19
2.2.3. Aceros Resistentes al Calor	21
2.3 Influencia de los Elementos de Aleación Sobre la Estructura y las Propiedades de los Aceros	22
2.3.1 Cromo	22
2.3.2 Níquel	23
2.3.3 Otros Elementos de Aleación	28
2.4 Aplicaciones de estas Aleaciones.....	31
2.5 Problemas más Comunes Encontrados en Estas Aleaciones en Servicio	34
2.5.1 Carburización y Carburización Catastrófica	35
2.5.2 Precipitación de Carburos	37
2.5.3 Pérdida de Soldabilidad	41
2.5.4 Termofluencia	41
CAPÍTULO 3	
PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	44
3.1 Diagrama Experimental	44
3.2 Análisis Químico Elemental	45
3.3 Caracterización Microestructural	45
3.3.1 Microscopía Óptica	45
3.3.2 Microscopía Electrónica	46
3.3.3 Difracción de Rayos X	47
3.4 Caracterización de las Propiedades Mecánicas	47
3.4.1 Ensayo de Tensión	48
3.4.2 Ensayo de Dureza	48
3.5 Tratamiento Térmico de Envejecimiento	48
CAPÍTULO 4	
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	50
4.1 Resultados y Discusión de la Aleación 35Cr-45Ni-0.5C (ET45 MICRO)	50

4.1.1 Análisis Químico Elemental	50
4.1.2 Caracterización de la Aleación en su Condición de Metal Base.	51
4.1.2.1 Microscopía Óptica.	51
4.1.2.2 Microscopía Electrónica.	53
4.1.2.2.1 Espectroscopia de Rayos X.	56
4.1.2.3 Difracción de Rayos X.	58
4.1.2.4 Caracterización de las Propiedades Mecánicas. ...	60
4.1.2.4.1 Fractografía.	61
4.1.3 Caracterización de la Aleación 35Cr-45Ni-0.5C Envejecida a 750°C por 500 y 1000 h.	62
4.1.3.1 Microscopía Óptica.	62
4.1.3.2 Microscopía Electrónica.	63
4.1.3.2.1 Espectroscopia de Rayos X.	68
4.1.3.3 Difracción de Rayos X.	74
4.1.3.4 Caracterización de las Propiedades Mecánicas. ...	79
4.1.3.4.1 Fractografía.	80
4.1.4 Evolución Microestructural de la Aleación 35Cr-45Ni-0.5C Envejecida.	81
4.1.4.1 Precipitación de Carburos Secundarios.	81
4.1.4.2 Cambios en la Composición de la Matriz.	81
4.1.4.3 Cambios en la Red de Carburos Primarios.	82
4.1.4.4 Análisis de Difracción de Rayos X.	86
4.1.5 Efecto del Envejecimiento Sobre las Propiedades Mecánicas	87
4.2 Resultados y Discusión de la Aleación 35Cr-45Ni-0.1C (MORE40X).	89
4.2.1 Análisis Químico Elemental.	89
4.2.2 Caracterización de la Aleación 35Cr-45Ni-0.1C en su Condición de Metal Base.	90
4.2.2.1 Microscopía Óptica.	90
4.2.2.2 Microscopía Electrónica.	92
4.2.2.2.1 Espectroscopia de Rayos X.	95
4.2.2.3 Difracción de Rayos X.	98
4.2.2.4 Caracterización de las Propiedades Mecánicas. .	101
4.2.2.4.1 Fractografía.	102
4.2.3 Caracterización de la Aleación 35Cr-45Ni-0.1C Envejecida	103
4.2.3.1 Microscopía Óptica.	103
4.2.3.2 Microscopía Electrónica.	104
4.2.3.2.1 Espectroscopia de Rayos X.	109
4.2.3.3 Difracción de Rayos X.	117
4.2.3.4 Caracterización de las Propiedades Mecánicas. .	120
4.2.3.4.1 Fractografía.	121
4.2.4 Evolución Microestructural de la Aleación 35Cr-45Ni-0.1C	122
4.2.4.1 Precipitación de Carburos Secundarios.	122

4.2.4.2 Cambios en la Red de Carburos Primarios.	123
4.2.4.3 Cambios en la Composición de la Matriz	127
4.2.4.4 Análisis de Difracción de Rayos X.	128
4.2.4.5 Efecto del Envejecimiento Sobre las Propiedades Mecánicas.	129
4.3 Comparación de las Aleaciones Resistentes al Calor.....	131
Alto y Bajo Carbono.....	131
4.3.1 Composición Química.	131
4.3.2 Microscopía Óptica de las Aleaciones.....	131
4.3.3 Microscopía Electrónica e Identificación de Fases.....	132
4.3.4 Evolución Microestructural.	135
4.3.5 Propiedades Mecánicas.	137
CAPÍTULO 5CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	146
REFERENCIAS	151
LISTA DE FIGURAS	156
LISTA DE TABLAS.....	165

RESUMEN

Se investigó el efecto del envejecido a 750°C por 1000 h en dos aleaciones resistentes al calor 35Cr-45Ni, una 35Cr-45Ni-0.5C (ET45MICRO) y otra 35Cr-45Ni-0.1C (MORE40X). Se encontró en la caracterización del metal base que ambas aleaciones presentaron una microestructura dendrítica compuesta de una matriz austenítica con una red de carburos primarios interdendríticos, M_7C_3 y NbC; las diferencias en la microestructura de las dos aleaciones fueron que en la aleación 35Cr-45Ni-0.5C la fracción de área de carburos primarios M_7C_3 fue 20 veces mayor que en la aleación baja en carbono 35Cr-45Ni-0.1C; el área cubierta por los carburos primarios claros, NbC, de las aleaciones fue muy similar; se encontró que la resistencia a la tensión en la aleación 35Cr-45Ni-0.5C fue mayor en un 30% con respecto a la de la aleación 35Cr-45Ni-0.1C, mientras que la ductilidad fue un 10% menor. En la caracterización de ambas aleaciones después del envejecido a 750°C por 1000 h se observó que los carburos primarios M_7C_3 , se transforman en carburos $M_{23}C_6$ y los carburos de niobio, NbC, se transformaron a la fase intermetálica Nb_3Ni_2Si . También durante las primeras horas de envejecido, en las aleaciones se observó precipitación de carburos secundarios $M_{23}C_6$ (que alcanzan alrededor de un 17% de área en las dos aleaciones). La resistencia a la tensión se incrementó con el tratamiento de envejecimiento, a costa de una disminución de la ductilidad para ambas aleaciones. Además se encontró que la aleación alta en carbono, 35Cr-45Ni-0.5C, en su condición de metal base y envejecida, posee un mejor balance en sus propiedades mecánicas. La caracterización de las aleaciones se realizó por microscopía óptica y electrónica; espectroscopia de rayos X, difracción de rayos X, además de ensayos de tensión y de dureza. Se compararon las propiedades mecánicas obtenidas con las de varias aleaciones resistentes al calor analizadas previamente en diferentes investigaciones y se emitieron algunas recomendaciones.

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

Los aceros resistentes al calor son materiales diseñados para soportar ambientes degradantes a temperaturas de operación superiores a los 650°C, la mayoría de estos materiales son fundiciones ricas en níquel y cromo. Elementos como el niobio, titanio, vanadio y zirconio se añaden comúnmente para proporcionarles alta resistencia a la fluencia, ya que forman precipitados estables en las temperaturas de operación. El silicio y el manganeso incrementan su resistencia a diferentes ambientes degradantes [1-6]. Estas aleaciones se usan como tuberías principales, bridas, conos espirales, sistemas de tubo completo (arpas), tubos catalizadores, serpentines, entre otras aplicaciones en las industrias, química (plantas de etileno, amoníaco) y petroquímica, plantas de reformado, craqueo, gas natural y de síntesis, plantas de reducción directa del mineral de hierro [7-16].

Estas aleaciones se han producido por fundición centrífuga por más de 50 años para ser utilizadas en condiciones que involucran altas presiones y temperaturas. Este desarrollo ha sido apoyado por los investigadores tanto en la industria como en la academia; la aleación HK40 (25Cr-20Ni-0.4C) era el único material disponible con resistencia a la fluencia razonable hasta 1000 °C con el que se contaba en un principio del desarrollo. Enseguida se desarrollaron las aleaciones HP40Mod. Nb (25Cr-35Ni+Nb), con un aumento considerable en la resistencia a la fluencia y la carburización hasta 1050°C. A través de la mejora en los procedimientos de aleación, se desarrolló la aleación HP-Micro (35Ni-25Cr+Nb+Ti+Add), la que mostró mayor resistencia a la fluencia hasta temperaturas de 1100°C. Con el aumento en las demandas de reducción en el

combustible y las emisiones, se imponen duras condiciones de trabajo (temperaturas de hasta 1150°C) en muchos sectores industriales y, por lo tanto, se desarrolló una nueva generación de aleaciones resistentes al calor, con contenidos de 45Ni-35Cr y otros elementos de aleación [7-17], que son las aleaciones estudiadas en ésta investigación.

El constante mejoramiento de las propiedades mecánicas de los aceros resistentes al calor y a la corrosión a través de la modificación de su composición química, obliga a los investigadores a someter las nuevas aleaciones a una serie de pruebas para conocer la estructura metalúrgica, sus transformaciones al estar sometidas a altas temperaturas, además de los efectos sobre sus propiedades mecánicas. Es de gran interés, que los nuevos materiales garanticen una operación eficiente y segura de los equipos y procesos en los que se emplean. Por ello en esta investigación, las nuevas aleaciones resistentes al calor son sometidas a pruebas rigurosas de acuerdo a estándares internacionales.

El alto contenido en cromo y níquel de estas aleaciones promueve una microestructura en el metal base compuesta por una red de carburos primarios dentro de una matriz austenítica. La exposición a altas temperaturas de servicio favorece la aparición de distintos fenómenos metalúrgicos que afectan a las propiedades mecánicas de las aleaciones [7-10, 16, 18-28]. Niobio y titanio se añaden a estas aleaciones para lograr estabilidad en condiciones severas de servicio [11-13, 27, 29]. El niobio promueve la formación de carburos MC, que son más estables que los carburos ricos en cromo; se ha reportado, que el carburo de niobio se transforma a diferentes fases (fase G, fase η , $\text{Nb}_3\text{Ni}_2\text{Si}$), bajo diferentes condiciones de temperatura [11, 18, 22, 29-37] y el efecto que el contenido de silicio tiene en su transformación [13, 27, 30, 38]. Además, el refinamiento microestructural y la precipitación secundaria de carburos finos en la exposición a altas temperaturas son de los aspectos positivos de la adición

de niobio [11-13, 19, 39]. Como efecto del envejecimiento, los carburos de cromo cambian de M_7C_3 a $M_{23}C_6$ [8, 13, 25, 28, 31, 40, 41].

El propósito de esta investigación se centra en el efecto del envejecimiento a 750°C por 1000 h en las aleaciones resistentes al calor 35Cr-45Ni alto y bajo carbono (la aleación 35Cr-45Ni-0.5C (ET45 MICRO) y la aleación 35Cr-45Ni-0.1C (MORE40X)). Para conocer el efecto del envejecimiento se analiza la evolución microestructural y sus efectos en las propiedades mecánicas de las aleaciones. Para cumplir con este propósito en el Capítulo 2 se presenta una revisión de aspectos de la clasificación los aceros inoxidables, designación y composición de los aceros resistentes al calor y a la corrosión; así como la influencia de los diferentes elementos de aleación sobre su estructura y las propiedades, además se presentan algunas de las aplicaciones más importantes de estas aleaciones y los problemas comúnmente encontrados en servicio. En el Capítulo 3 presenta el diseño experimental y una descripción, de las técnicas de análisis utilizadas para la caracterización de las aleaciones y del tratamiento térmico de envejecimiento aplicado a las muestras. En el Capítulo 4 se reportan y discuten los resultados obtenidos, tanto para la aleación 35Cr-45Ni-0.5C (ET45 MICRO), como para la aleación 35Cr-45Ni-0.1C (MORE40X), así como la comparación correspondiente a la evolución microestructural y su efecto sobre sus propiedades mecánicas en ambas aleaciones. Las conclusiones a las que se arriba a través de la investigación y las recomendaciones para trabajos futuros, se muestran en el Capítulo 5.

CAPÍTULO 2

REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

2.1 Aceros Inoxidables

Los aceros inoxidable son aleaciones a base de hierro, cromo, carbono y otros elementos, principalmente níquel, molibdeno, manganeso, silicio y titanio, entre otros, que les confieren una resistencia particular a algunos tipos de corrosión en determinadas aplicaciones industriales. Naturalmente, la presencia de cada elemento en determinados porcentajes produce variaciones de las características intrínsecas de los aceros. Según la norma 10088 se define a los aceros inoxidable como aquellas aleaciones férricas que contienen cromo en una proporción mínima del 10.5%.

Los aceros adquieren la capacidad de ser inoxidable a partir de la generación de una capa rica de óxido crómico (Cr_2O_3) transparente y de alta adhesión. El óxido se forma y se regenera en presencia de oxígeno, manteniendo una protección permanente del acero. La importancia de estos tipos de aceros, además de sus características mecánicas y su amplio uso en diferentes ramas de la industria que se extiende desde aplicaciones de la vida cotidiana hasta industrias con necesidades más complejas (química, petrolífera, nuclear, aeroespacial, etc.), se debe a su alta producción a nivel mundial (abaratamiento gracias a las innovaciones técnicas en el sector siderúrgico), aparejado al desarrollo industrial después de la segunda guerra mundial. Los aceros inoxidable forman parte imprescindible en la vida cotidiana moderna en todos sus aspectos.

2.1.1 Clasificación de los Aceros Inoxidable

Existen diferentes clasificaciones de los aceros inoxidable; en base a su

microestructura a temperatura ambiente se consideran como aceros austeníticos, ferríticos, martensíticos o dúplex (austenita-ferrita). Otro grupo se clasifica de acuerdo al tratamiento térmico de endurecimiento por precipitación (PH).

La clasificación según el Instituto Americano del Hierro y el Acero (American Iron and Steel Institute, AISI) para los aceros inoxidable trabajados designa a los aceros como:

- aceros austeníticos al cromo-manganeso-nitrógeno, designados por un número de tres cifras que comienza con la cifra 2, conocidos como la serie “200” adquieren sus características austeníticas por medio de la adición de nitrógeno y manganeso (entre 4 y 16%), en tanto que el níquel se limita por debajo del 7%, se caracterizan por una alta resistencia mecánica, debida a la presencia del azufre y el manganeso.

- aceros austeníticos al cromo-níquel, designados por un número 3, serie “300”, contienen a menudo adiciones de molibdeno, cobre, silicio, aluminio, titanio y niobio para mejorar la resistencia a la corrosión por haluros, picaduras o para mejorar su resistencia a la oxidación. Entre estos aceros se encuentra la composición típica 18/8 (18% Cr y 8% Ni), designado 304, que es la base de los aceros inoxidable de mayor consumo. Al igual que los aceros de la serie “200”, no son ferromagnéticos en su condición de recocido y presentan un interesante aumento de la dureza por trabajado en frío.

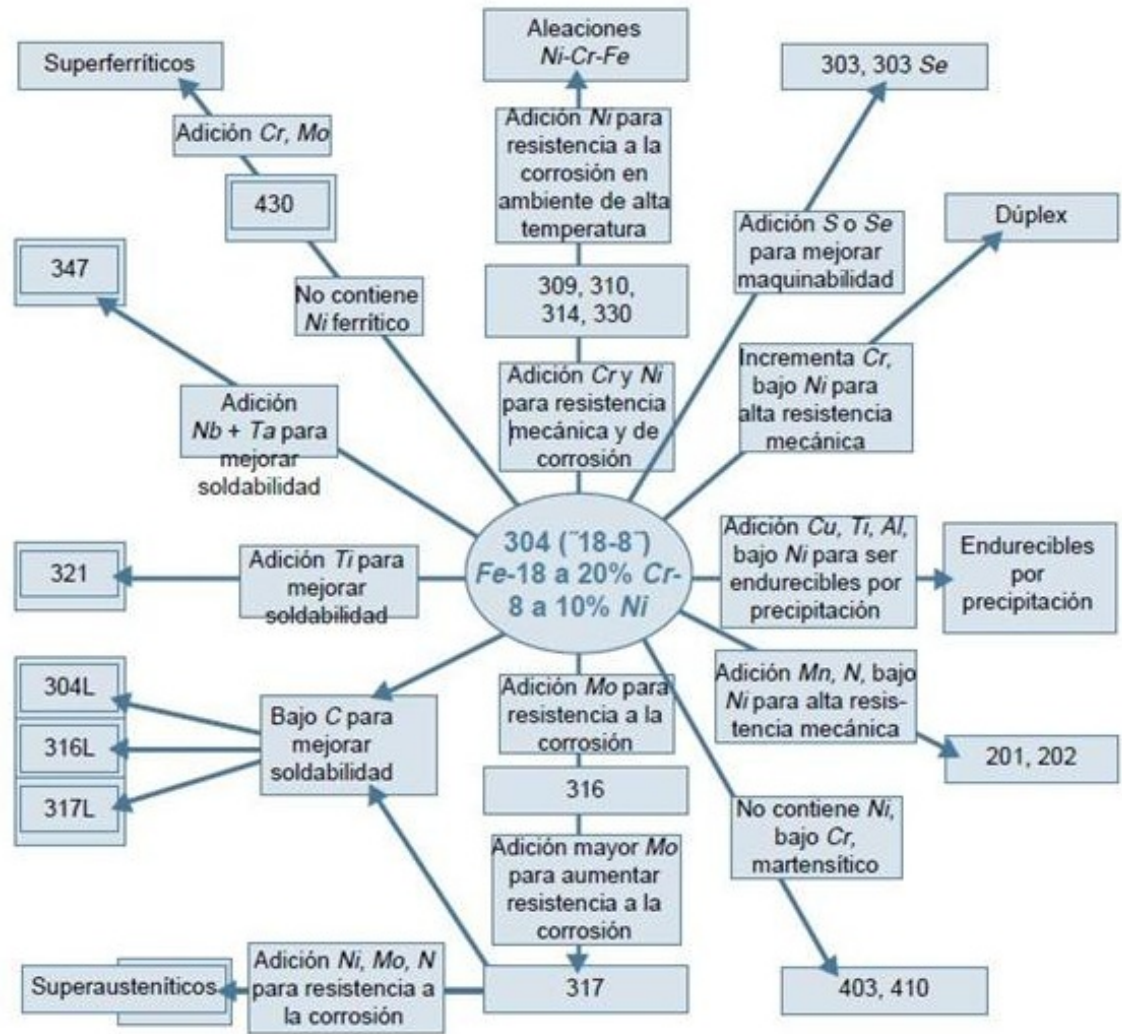
- aceros ferríticos y martensíticos al cromo, designados con la cifra 4, que representan la familia “400”, son ferromagnéticos. Los aceros ferríticos contienen de 16 a 30% de cromo, el contenido de carbono debe ser menor de 0.03% en los aceros que contienen poco cromo, pero pueden llegar hasta 0.35% cuando el nivel de cromo es de cercano al 30%. Estos aceros no tienen punto de transformación y por consiguiente no endurecen por temple y alcanzan

una dureza poco elevada. Además son sensibles al crecimiento de grano por tratamiento a altas temperaturas y experimentan ciertas formas de fragilidad a bajas temperaturas. Los aceros martensíticos contienen de 11.5 a 18% de cromo y de 0.1 a 2% de carbono y templándolos pueden adquirir gran dureza, raramente contienen otros elementos de aleación salvo a veces silicio para aceros que deben resistir oxidación en caliente, o níquel para conservar su temple cuando el contenido de cromo es alto.

- aceros dúplex tienen una estructura bifásica ferrítico-austenítica, la cantidad de cada fase depende de la composición química del acero y el tratamiento térmico impartido, el contenido de cromo debe estar entre 22-28% y el de níquel entre 2-8% y se adicionan con nitrógeno, cobre, molibdeno, silicio y tungsteno para balancear la microestructura y asegurar la resistencia a la corrosión. Presentan mejores propiedades mecánicas y resistencia a la corrosión que los aceros inoxidables austeníticos.

- los aceros endurecidos por precipitación son aleaciones hierro-cromo-níquel caracterizadas por su alta resistencia mecánica. Los altos valores de resistencia y dureza se obtienen por medio de la precipitación de partículas complejas formadas por la reacción de cobre, aluminio, titanio, niobio o molibdeno, ya sea en matriz austenítica o martensítica. Estos aceros se clasifican en martensíticos, semiausteníticos y austeníticos, en base a la microestructura resultante de los tratamientos térmicos de solubilización, temple y envejecimiento.

La modificación de la composición química tiene como objetivo conseguir determinadas propiedades para ciertas aplicaciones. En la Figura 1, que toma como referencia al acero inoxidable austenítico 304, se muestra la amplia gama de aceros inoxidables disponibles.



Ni-Níquel Cr-Cromo Fe-Fierro Se-Selenio Nb-Niobio Ta-Tantalio Cu-Cobre S-Azufre
Ti-Titanio Al-Aluminio C-Carbono Mo-Molibdeno Mn-Manganeso N-Nitrógeno.

Figura 1 Relaciones de composición y propiedades de los aceros inoxidables.

La microestructura es el resultado del balance entre los elementos formadores de austenita (N, C, Ni, Co, Cu y Mn) y de ferrita (W, Si, Mo, Cr, C y Al), así como en la adición total de aleantes que afecta tanto el intervalo de existencia de la martensita como la cantidad de martensita estable a temperatura ambiente.

2.2 Aceros Resistentes al Calor y a la Corrosión

Los aceros al carbono experimentan, con el incremento de temperatura, una disminución en su resistencia a la deformación de manera que su temperatura de operación máxima es de 400°C, tratándose de atmósferas oxidantes, ésta temperatura se limita a 500°C debido a la difusión del oxígeno por la película de óxido. La operación de los aceros por arriba de éstas temperaturas se obtiene mediante la adición de elementos de aleación como cromo, aluminio y silicio, que generan una película de óxido más tenaz que limita la difusión, y cromo, molibdeno, vanadio y niobio, que en forma de solución sólida o como carburos, imparten estabilidad e incrementan la resistencia a la deformación [1].

La posibilidad de proporcionar una resistencia a la cedencia y a la fluencia a alta temperatura en los aceros ferríticos es limitada, de ahí que se utilicen aceros austeníticos para servicio por encima de los 550°C. Además los aceros para ser usados a altas temperaturas deben ser estables y susceptibles de ser fabricados en las formas del diseño. Los requisitos en el material varían con la aplicación.

Los materiales para plantas termoeléctricas, con algunas excepciones, operan por debajo de los 650°C y en atmósferas que sólo son un poco más agresivas que el aire; sin embargo, deben durar por lo menos 10^{10} horas y de preferencia tres o cuatro veces ese tiempo.

Las plantas químicas y de refinación pueden tener que operar dentro de un margen más amplio de temperaturas en medios muy variables, pero tienen una vida más corta. Las turbinas de propulsión de las aeronaves requieren materiales que soporten grandes esfuerzos a temperaturas muy altas, pero los

componentes tienen una vida de operación que rara vez es mayor a 1000 horas. Los materiales utilizados para cumplir con estos requisitos son básicamente los siguientes: para componentes que deban resistir la oxidación pero sin tensión, se seleccionan los aceros al cromo ferríticos, de preferencia los que contienen además silicio y aluminio.

A temperaturas por debajo de los 450°C se utilizan los aceros al carbono o carbono-manganeso calmados al silicio, con excepción de los recipientes de alta presión donde se usan los aceros bainíticos, como el BS 1501 271 ó 281, que tienen un esfuerzo de prueba alta en la condición de normalizado.

La deformación dependiente del tiempo llega a ser más importante que la cedencia a temperaturas por arriba de los 400°C; además, el criterio de diseño cambia de un factor de esfuerzo de prueba, a un factor de esfuerzo de ruptura por fluencia en la vida de diseño del componente. A medida que la temperatura se eleva por encima de los 400 a 450°C, los aceros al carbono ceden el lugar a los aceros martensíticos o bainíticos al cromo-molibdeno. En una planta de energía, la resistencia mecánica resulta ser el parámetro crítico más importante y no la resistencia a la corrosión, por lo que se prefieren los aceros al bajo cromo.

En una planta química o de refinación, el ambiente puede ser hidrogenado, por lo que resultan esenciales los contenidos más altos de cromo para evitar que el hidrógeno difunda dentro del acero, se combine con el carbono y cause rupturas internas.

Un incremento en la temperatura más allá de los 550°C requiere la resistencia a la fluencia máxima en un acero austenítico. Conviene elegir uno de los aceros designados H por la AISI o codificado como 44 por la BS 970. Éstos se estabilizan con niobio y, con la adición de 0.006% de boro se mejora su resistencia a la ruptura por fluencia, así como su ductilidad.

Los aceros inoxidable vaciados se clasifican en aceros resistentes a la corrosión y aceros resistentes al calor. Se consideran resistentes a la corrosión cuando operan en medios corrosivos a temperaturas inferiores a los 650°C (1200°F), los aceros resistentes al calor que también son resistentes a la corrosión operan a temperaturas superiores a los 650°C, sin embargo se emplean por lo general dentro de un intervalo de 450 a 650°C.

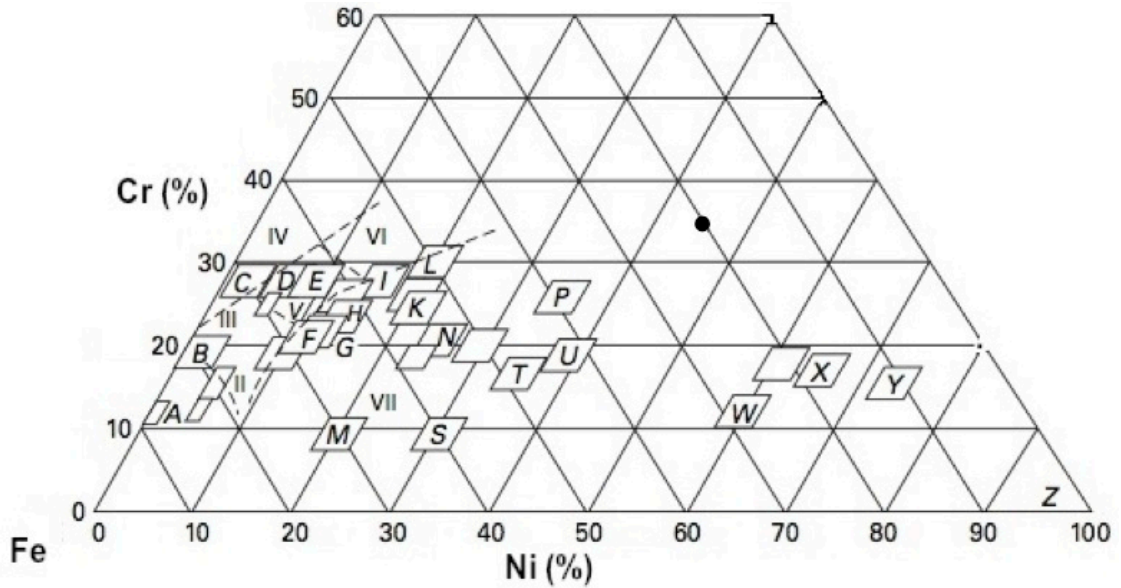
Una de las principales diferencias entre los aceros resistentes al calor y los resistentes a la corrosión es el contenido de carbono que hay en cada uno de ellos. Los aceros vaciados y los aceros trabajados presentan similar resistencia a la corrosión, por lo que con frecuencia se emplean en conjunto [2].

2.2.1. Designación y Composición

La composición de los aceros inoxidable vaciados está designada por el Instituto de Fundiciones Aleadas (Alloy Casting Institute ACI). Los aceros inoxidable vaciados se clasifican por medio de letras y en ocasiones con números. La primera letra del sistema de designación identifica la aplicación de servicio previsto de la aleación. La letra C indica cuando se tiene un acero resistente a la corrosión y la letra H indica un acero con resistencia al calor con servicio a temperaturas mayores a 649°C. La segunda letra indica la composición nominal de cromo y níquel (Figura 2). El siguiente número o números indican el contenido máximo de carbono (X 100). Finalmente si están presentes otros elementos aleantes se indican con otra letra [1].

En la Figura 2 se muestran las áreas aproximadas de la microestructura esperada a temperatura ambiente, donde también pueden presentarse carburos dependiendo del contenido de carbono y la historia térmica. Además el punto negro ubica las aleaciones 45Ni-35Cr de esta investigación, dentro del

diagrama.



I Martensita, **II** Martensita y Austenita sin transformar, **III** Ferrita + Martensita y Austenita sin transformar, **IV** Ferrita, **V** Ferrita + Austenita, **VI** Ferrita + Austenita + Fase σ , **VII** Austenita

- Aleaciones 45Ni-35Cr.

Figura 2 Contenidos nominales de cromo y níquel en las aleaciones resistentes a la corrosión y al calor [3].

2.2.2. Aceros Resistentes a la Corrosión

Los aceros vaciados resistentes a la corrosión son muy utilizados en procesos químicos, en equipos para la generación de energía eléctrica (termoeléctricas), en donde se utilizan líquidos o vapores a temperaturas por debajo de 315°C (1200°F). Estos se clasifican basándose en su composición química (Tabla I) [4].

El tiempo de servicio de las fundiciones resistentes a la corrosión depende de la pérdida de carbono y generalmente de la precipitación de carburos en la microestructura.

TABLA I DESIGNACIÓN E INTERVALOS DE COMPOSICIÓN QUÍMICA PARA ACEROS RESISTENTES A LA CORROSIÓN [4].

Designación ACI	Especificación ASTM	C (max)	Mn (max)	Si (max)	Composición %	
					Cr	Ni
CA-6MMN	...	0.06	1.00	1.00	11.5 a 14	3.5 a 4.5
CA-15	410	0.15	1.00	1.50	11.5 a 14	1.0 max
CA-40	420	0.40	1.00	1.50	11.5 a 14	1.0 max
CB-7Cu-1	...	0.07	0.70	1.00	15.5 a 17.7	3.6 a 4.6
CB-7-Cu-2	...	0.07	0.70	1.00	14.0 a 15.5	4.5 a 5.5
CB-30	431	0.30	1.00	1.50	18.0 a 22.0	2.0 max
CC-50	446	0.50	1.00	1.50	36.0 a 30.0	4.0 max
CD-4Mcu	...	0.04	1.00	1.00	25.0 a 26.5	4.75 a 6.0
CE-30	312	0.30	1.50	2.00	26.0 a 30.0	8.0 a 11.0
CF-3	304L	0.03	1.50	2.00	17.0 a 21.0	8.0 a 12.0
CF-3M	316L	0.03	1.50	2.00	17.0 a 21.0	8.0 a 12.0
CF-8	304	0.08	1.50	2.00	18.0 a 21.0	8.0 a 11.0
CF-8C	347	0.08	1.50	2.00	18.0 a 21.0	9.0 a 12.0
CF-8M	316	0.08	1.50	2.00	18.0 a 21.0	9.0 a 12.0
CF-12M	316	0.12	1.50	2.00	18.0 a 21.0	9.0 a 12.0
CF-16F	303	0.16	1.50	2.00	18.0 a 21.0	9.0 a 12.0
CF-20	302	0.20	1.50	2.00	18.0 a 21.0	8.0 a 11.0
CG-8M	317	0.08	1.50	1.50	18.0 a 21.0	9.0 a 13.0
CH-20	309	0.20	1.50	2.00	22.0 a 26.0	12.0 a 15.0
CK-20	310	0.20	2.00	2.00	23.0 a 27.0	19.0 a 22.0
CN-7N	...	0.07	1.50	1.50	19.0 a 22.0	27.5 a 30.5

Estas aleaciones generalmente tienen un bajo contenido de carbono (usualmente abajo de 0.20% y en algunas ocasiones menores al 0.03%). Todas las fundiciones de aceros resistentes a la corrosión contienen arriba de 11% de cromo y entre 1 a 30% de níquel. En general la adición de níquel a las aleaciones de cromo proporciona ductilidad y resistencia al impacto. La adición de níquel incrementa la resistencia a la corrosión en soluciones clorhídricas y agentes oxidantes. El molibdeno incrementa la resistencia al ataque por picadura (pitting) en soluciones clorhídricas. El cobre en las aleaciones de doble fase (dúplex) permite el endurecimiento por precipitación. La adición de cobre en aleaciones de fases simples, generalmente incrementa la resistencia a la corrosión por ácidos sulfúricos [4].

2.2.3. Aceros Resistentes al Calor

Se consideran aceros resistentes al calor cuando están operando en medios en donde la temperatura es un factor muy importante. La temperatura puede variar o ser continua, ésta puede estar por encima de los 650°C.

Los aceros resistentes al calor son parecidos a los aceros resistentes a la corrosión excepto que el contenido de carbono no es el mismo, ya que en los aceros resistentes al calor el alto contenido de carbono proporciona gran resistencia a elevadas temperaturas. En la Tabla II se muestran las designaciones de los aceros resistentes al calor.

TABLA II COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LOS ACEROS VACIADOS RESISTENTES AL CALOR [4].

Designación ACI	# UNS	ASTM especificaciones	Composición %			
			C	Cr	Ni	Si (max)
HA	...	A217	0.20 max	8 A 10	...	1.00
HC	J92605	A297, A608	0.50 max	26 a 30	4 max	2.00
HD	J93005	A297, A608	0.50 max	26 a 30	4 a 7	2.00
HE	J93403	A297, A608	0.20 a 0.50	26 a 30	8 a 11	2.00
HF	J92603	A297, A608	0.20 a 0.40	19 a 23	9 a 12	2.00
HH	J93503	A297, A608	0.20 a 0.50	24 a 28	11 a 14	2.00
HI	J94003	A297, A567, A608	0.20 a 0.50	26 a 30	14 a 18	2.00
HK	J94224	A297, A351, A567, A608	0.20 a 0.60	24 a 28	18 a 22	2.00
HL	J94604	A297, A608	0.20 a 0.60	28 a 32	18 a 22	2.00
HN	J94213	A297, A608	0.20 a 0.50	19 a 32	23 a 27	2.00
HP	...	A297	0.35 a 0.75	24 a 28	33 a 37	2.00
HP-50WZ	0.45 a 0.55	24 a 28	33 a 37	2.50
HT	J94605	A297, A351, A567, A608	0.35 a 0.75	13 a 17	33 a 37	2.50
HU	...	A297, A608	0.35 a 0.75	17 a 21	37 a 41	2.50
HW	...	A297, A608	0.35 a 0.75	10 a 14	58 a 62	2.50
HX	...	A297, A608	0.35 a 0.75	15 a 19	64 a 68	2.50

2.3 Influencia de los Elementos de Aleación Sobre la Estructura y las Propiedades de los Aceros

2.3.1 Cromo

El cromo es uno de los elementos que dan al acero su carácter inoxidable, pero no es el único, en efecto otros elementos como el molibdeno, el nitrógeno, el silicio, el níquel, el manganeso y el cobre también afectan a las propiedades de resistencias a la corrosión de los aceros inoxidables.

Un mínimo cercano al 10.5% de cromo es necesario para formar una película pasiva estable, que pueda proteger a un acero contra la corrosión atmosférica suave. El aumento de contenido de cromo aumenta la resistencia a la corrosión del acero inoxidable. El cromo es un elemento alfaagénico, lo que significa que la adición del cromo estabiliza la estructura cúbica centrada en el cuerpo (BCC) del hierro: la ferrita (α) y disminuye o suprime el campo de existencia del hierro con estructura cúbica centrada en las caras (FCC): la austenita (γ). En el diagrama de hierro cromo sin carbono (Figura 3), se puede observar el bucle llamado bucle gamma, entre 910 y 1400°C en la zona de bajo contenido de cromo. Si se incrementa el contenido de cromo, más níquel es necesario para formar una estructura austenítica o una estructura dúplex (austenítica-ferrítica). Demasiado cromo promueve también la formación de fases intermetálicas, como la fase sigma (σ) en aleaciones que contienen alrededor del 45% de cromo por encima de 850°C.

Elementos como el cromo y el aluminio incrementan la resistencia a la corrosión de las aleaciones al promover la formación de óxidos protectores, además es un elemento que forma carburos que estabilizan los límites de grano

y controlan las propiedades mecánicas en piezas coladas.

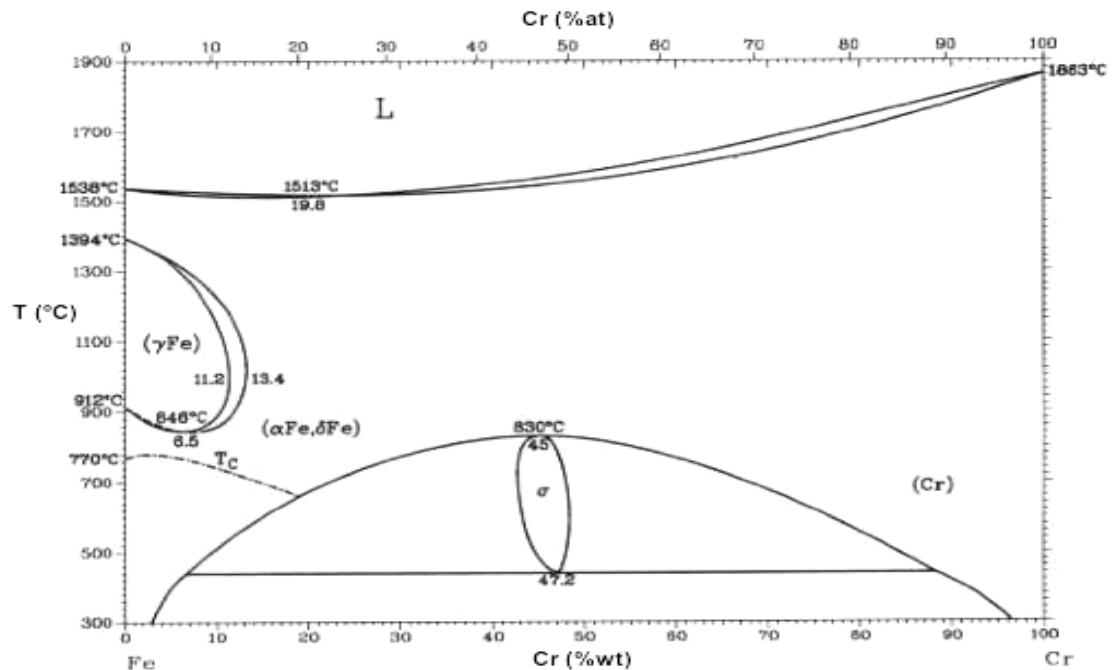


Figura 3 Diagrama de las aleaciones hierro-cromo [5].

Se emplea en cantidades diversas desde 0.3 a 35% según los casos y sirve para aumentar la dureza y la resistencia a la tracción de los aceros, mejora la templabilidad, e impide las deformaciones en el temple, además de aumentar la resistencia al desgaste, etc.

2.3.2 Níquel

El níquel es un estabilizador de fase austenita (elemento gamagénico), eso quiere decir que la adición de este elemento a una aleación base hierro promueve un cambio en la estructura cristalina de aceros inoxidables de una estructura cúbica centrada (ferrita) a una estructura cúbica centrada en las caras (austenita). La cantidad de níquel necesaria para obtener una estructura austenítica a temperatura ambiente es tanto menor cuanto mayor es el

contenido de carbono. Por otra parte, el níquel aumenta la capacidad de temple de los aceros, al disminuir la velocidad crítica de enfriamiento.

La Figura 4 presenta el diagrama hierro-níquel. La gran lentitud de las transformaciones a baja temperatura impide indicar con seguridad los límites de diferentes fases por debajo de 600°C; estos límites se han indicado en el diagrama mediante trazos discontinuos. Cuando los aceros también contienen cromo, las acciones opuestas del cromo y del níquel se combinan produciendo aleaciones cuyas estructuras son variadísimas.

La adición de níquel retrasa la formación de fases intermetálicas perjudiciales en aceros inoxidables austeníticos, pero es menos eficaz que el nitrógeno.

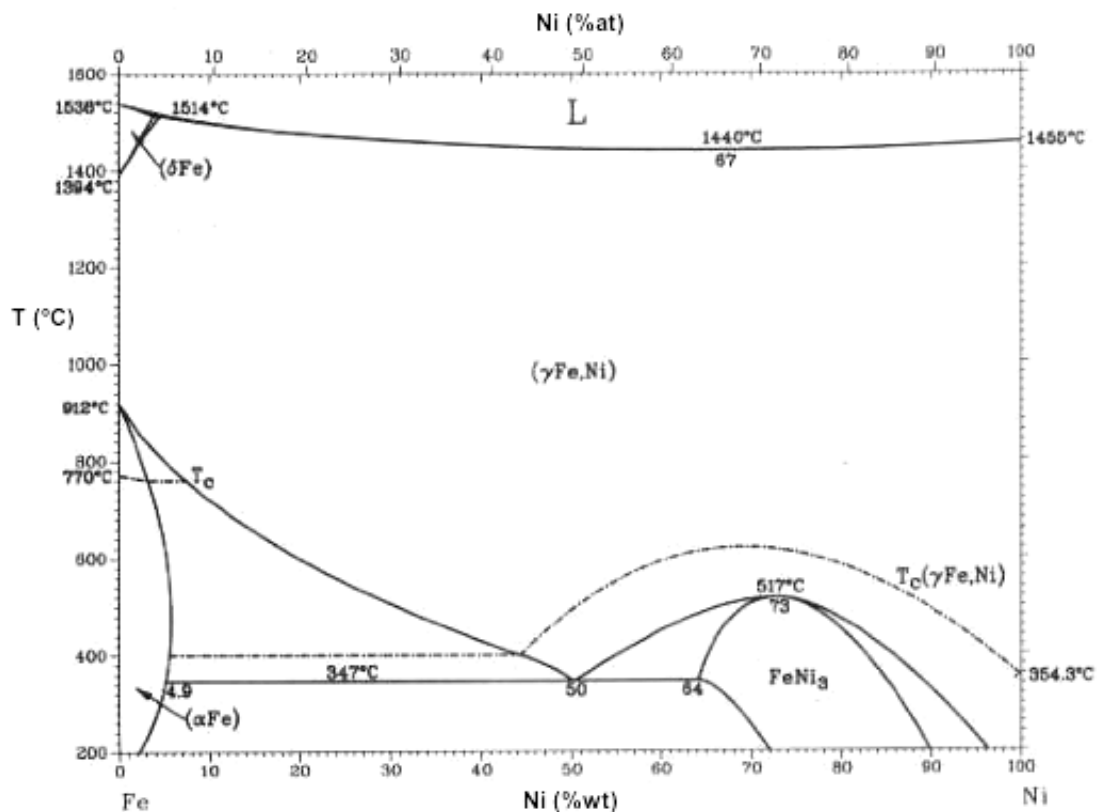


Figura 4 Diagrama de las aleaciones hierro-níquel [5].

Aumentos considerables en los contenidos de cromo y níquel permiten elevar la temperatura de formación de cascarilla (escamado) de los aceros inoxidables austeníticos. El inoxidable 304 es recomendado para trabajo al aire libre, a temperaturas inferiores a 925°C en servicios continuos. En las mismas condiciones, el inoxidable 310, con cromo 24/26% y níquel 19/22%, resiste temperaturas de hasta 1150°C. Es un material clasificado como acero inoxidable refractario. El elevado contenido de níquel da también garantía de una buena resistencia a la corrosión bajo tensión.

Grandes aumentos en los porcentajes de níquel llevan a las aleaciones Ni-Cr-Fe, donde el elemento con mayor presencia en el material ya no es el hierro sino el níquel. Estos materiales no son conocidos como aceros inoxidables sino como aleaciones base níquel (aceros de alta aleación) y presentan excelente resistencia a la corrosión en diversos medios a altas temperaturas (ver Figura 5). La fabricación de estos materiales involucra procesos mecánicos como son la forja y laminación, sin embargo a medida que se incrementa el grado de aleación se dificulta el formado y, consecuentemente, son normalmente usados en su condición de vaciado.

Las temperaturas máximas de operación recomendadas para las aleaciones agrupadas en la Figura 5 son, de 1050°C para las aleaciones Fe-Cr-Ni, de 1150°C para las aleaciones Fe-Ni-Cr y de 1200°C para las aleaciones Ni-Cr-Fe; donde existen variaciones en sus resistencias a la corrosión y propiedades mecánicas dependiendo de los diferentes elementos de aleación.

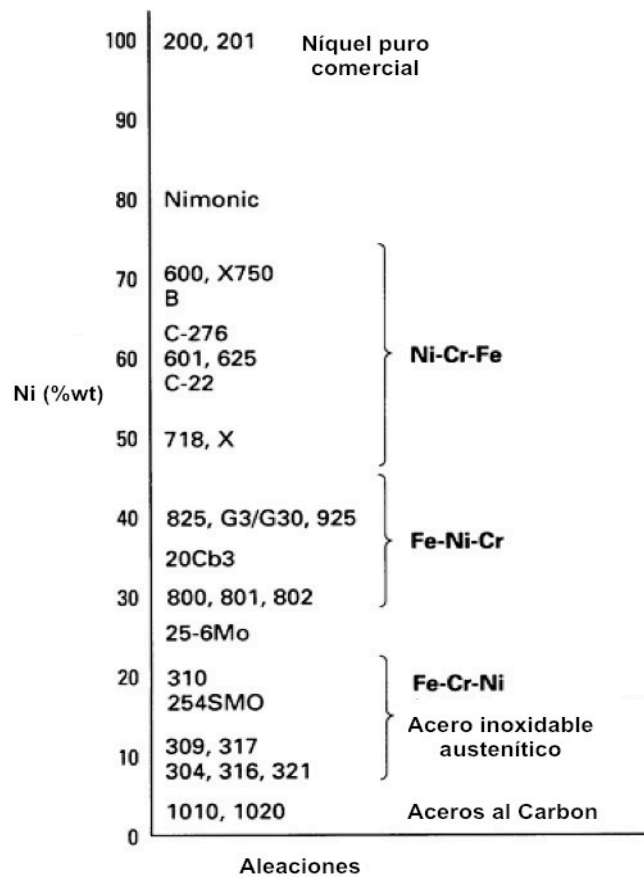


Figura 5 Categorías de las aleaciones en función del contenido de níquel y hierro (con contenidos de cromo de 18-20%) [6]

En las Figuras 6 y 7 se muestran los diagramas ternarios de Fe-Cr-Ni correspondientes a las temperaturas de 650°C y 800°C, respectivamente. Donde las aleaciones 45Ni-35Cr de esta investigación entran en la zona en la que existen las fases $\alpha' + \gamma$.

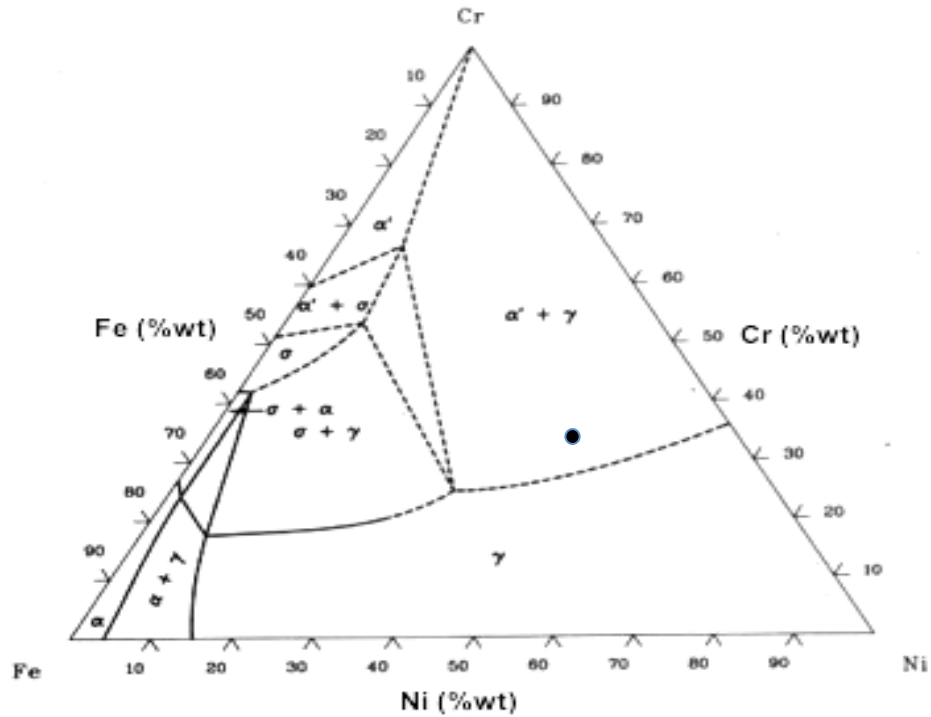


Figura 6 Diagrama ternario Fe-Cr-Ni a una temperatura de 650°C (las fases $\alpha = (\alpha\text{Fe,Cr})$, $\gamma = (\gamma\text{Fe, Ni})$ y $\alpha' = (\text{Cr})$) [5]; ● Aleaciones 45Ni-35Cr.

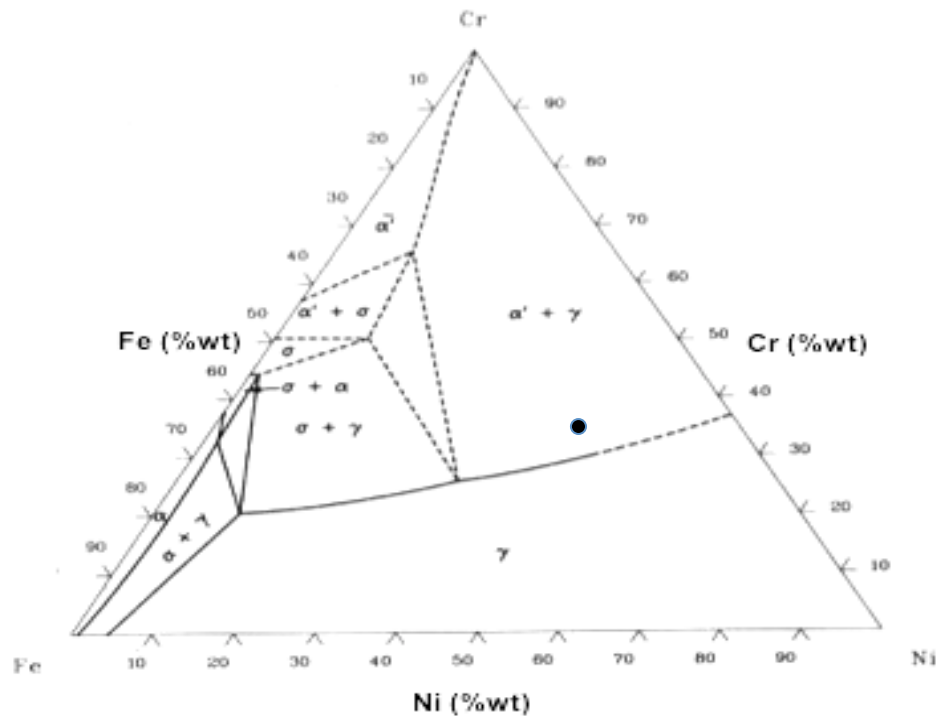


Figura 7 Diagrama ternario Fe-Cr-Ni a una temperatura de 800°C (las fases $\alpha = (\alpha\text{Fe,Cr})$, $\gamma = (\gamma\text{Fe, Ni})$ y $\alpha' = (\text{Cr})$) [42]; ● Aleaciones 45Ni-35Cr.

2.3.3 Otros Elementos de Aleación

El silicio aumenta la resistencia de los aceros frente al oxígeno, el aire y los gases oxidantes calientes. Se emplea principalmente en las aleaciones resistentes al calor. Actúa en la estructura de una manera análoga al cromo: es un elemento alfacénico que disminuye la superficie de la zona γ . Desde este punto de vista, su influencia es mayor que la de cromo. Todo lo dicho a propósito del cromo puede aplicarse al silicio [1]. Favorece la formación de la fase sigma en los aceros ferríticos de 25 a 30% de cromo y en los austeníticos con cromo superior a 19%.

El contenido de silicio amplía los intervalos de composición y temperatura en que resulta estable la fase σ . Para formar la fase σ a 600°C en las aleaciones Fe-Cr, el contenido de Cr deberá ser superior al 30%. En los aceros con 10% de silicio y 14% de cromo se consigue precipitar fase σ a 600°C. También favorece la formación de estructuras bifásicas ($\alpha + \gamma$), y aumenta la resistencia en caliente.

El molibdeno es un elemento alfacénico y aumenta la resistencia mecánica en caliente de los aceros austeníticos. Favorece la pasividad y la resistencia química en presencia de ácidos reductores y de iones cloro. En las aleaciones níquel-cromo, un 3% de molibdeno ayuda a la formación de la fase σ . Aumenta la resistencia en los aceros ferríticos a los ácidos orgánicos. Favorece la maduración de los aceros endurecibles por precipitación, formando compuestos de hierro-molibdeno y hierro-molibdeno-cromo. En los aceros austeníticos, cuando el contenido de molibdeno pasa de 1 a 3% para un mismo contenido de cromo, el contenido de níquel debe aumentarse en un 4% aproximadamente para que se mantenga una estructura completamente austenítica.

El manganeso ha sido considerado durante largo tiempo como un elemento gamagénico, en realidad no favorece la formación de austenita sino que aumenta su estabilidad después del enfriamiento. En los aceros martensíticos al cromo la adición de 1 ó 2% de manganeso produce poco efecto si se añade en cantidades mayores, pero sin llegar al 10%. Si el contenido de manganeso es de alrededor o mayor del 10%, la cantidad de austenita aumenta, pero no llega a obtenerse un acero completamente austenítico [1].

El titanio y el niobio utilizados sobre todo en los aceros austeníticos, juegan un papel muy particular. A causa de su gran avidez de carbono evitan la precipitación de carburos de cromo durante los enfriamientos lentos o durante los calentamientos de larga duración a temperaturas situadas alrededor de 700°C, impidiendo así la disminución local del contenido de cromo del metal, que disminuye la resistencia a la corrosión. Estos dos elementos son fuertemente alagénicos. Pueden además provocar fenómenos de precipitación en los aceros austeníticos que contribuyen a aumentar la rigidez de estas aleaciones en caliente. Mejora la soldabilidad de los aceros ferríticos de 17% de cromo y 0.07% de carbono, al desaparecer cerca de las soldaduras la zona martensítica frágil que se forma. Los dos elementos pueden utilizarse para controlar el tamaño de grano en los aceros.

El aluminio mejora sensiblemente la resistencia a la corrosión en ambientes salinos. Tiene una influencia similar a la del silicio en los aceros refractarios. Favorece la formación de estructuras bifásicas ($\alpha + \gamma$). En un acero al níquel, el aluminio puede precipitar compuestos que den lugar a endurecimientos estructurales. Es un elemento alagénico, ya que favorece la formación de ferrita [4].

El nitrógeno actúa en los aceros al cromo o al cromo-níquel de una manera análoga a la del carbono. Es un elemento gamagénico. A causa de esta propiedad se ha empleado para convertir en austeníticos aceros en los cuales

el contenido de níquel por razones económicas se ha reducido. En los aceros ferríticos al cromo moldeados, afina el tamaño del grano.

El cobalto es muy empleado en los aceros resistentes al calor en los cuales modifica los procesos de transformación y precipitación. No ejerce ninguna influencia sobre la estructura. Pequeñas adiciones de boro mejoran la resistencia a la fluencia y a la ruptura de los aceros resistentes al calor. En ciertos aceros, empleados en la industria de reactores nucleares, se añaden cantidades mayores de este elemento.

El tungsteno es un elemento alfacénico, no influye sobre la resistencia a la corrosión. Se añade a los aceros auseníticos, principalmente del tipo 18-8% para mejorar sus características mecánicas en caliente o en frío.

En la Tabla III, se describe la finalidad de los diversos aleantes en las aleaciones base Fe-Ni y base Ni. La alta resistencia mecánica de estas aleaciones se obtiene a partir del endurecimiento por solución sólida, por la precipitación de partículas del tipo γ' , γ'' , η y δ ; además de la formación de carburos.

**TABLA III EFECTO QUE EJERCEN LOS DIFERENTES ALEANTES EN LAS ALEACIONES
BASE Fe-Ni Y BASE Ni [6].**

Efecto	Base Fe-Ni	Base Ni
Endurece por solución sólida.	Cr, Mo	Co, Cr, Fe, Mo, W, Ta, Re
Estabiliza la matriz FCC.	C, W, Ni	
Forma carburos MC.	Ti	W, Ta, Ti, Mo, Nb, Hf
Forma carburos M_7C_3 .		Cr
Forma carburos $M_{23}C_6$.	Cr	Cr, Mo, W
Forma carburos M_6C .	Mo	Mo, W, Nb
Forma carbonitruros.	C, N	C, N
Promueve la precipitación de todo tipo de carburos.	P	
Forma $Ni_3(Al,Ti)$ (γ').	Al, Ni, Ti	Al, Ti
Retarda la formación de Ni_3Ti hexagonal (η).	Al, Zr	
Aumenta la temperatura de solvus de γ' .		Co
Precipitan o forman intermetálicos	Al, Ti, Nb	Al, Ti, Nb
Incrementa la resistencia a la oxidación.	Cr	Al, Cr, Y, La, Ce
Mejora la resistencia a la corrosión en caliente.	La, Y	La, Th
Incrementa la resistencia al ataque por azufre.	Cr	Cr, Co, Si
Mejora la resistencia a la fluencia térmica.	B	B, Ta
Incrementa la resistencia a la fractura.	B	B
Refina el límite de grano.		B, C, Zr, Hf
Retarda el crecimiento de γ' .		Re

2.4 Aplicaciones de estas Aleaciones

Las aleaciones base Fe-Ni y base Ni, son usadas en muy variadas aplicaciones en donde están sujetas a condiciones extremas y se requiere de resistencia al calor y a la corrosión. Los cada vez más altos requerimientos en las industrias, química (plantas de etileno, amoníaco) y petroquímica, plantas de reformado, craqueo, gas natural y de síntesis, plantas de reducción directa del mineral de hierro [14], de producción de pulpa y papel, en la industria nuclear,

en las industrias aeroespacial y naval, en equipos de control de polución, entra otras; hacen que sea necesario el estudio de nuevas aleaciones, con el fin de satisfacer dichos requerimientos.

En las diferentes industrias a menudo se requiere la fabricación de diferentes piezas de aleaciones resistentes al calor y conjuntos que pueden incluir tuberías principales, bridas, conos espirales, sistemas de tubo completo (arpas), turbos catalizadores, serpentines, bolas para válvulas de bola, componentes de hornos industriales, equipos de tratamiento térmico, componentes de turbinas a gas, intercambiadores de calor, equipos carburizantes, revestimientos de elementos calentadores y tubos de generadores de vapor nuclear, equipos de producción de ácidos y decapado.

La Tabla VI muestra la composición química y la descripción de los aceros resistentes al calor de la nueva generación que produce una empresa fabricante de estas aleaciones [15].

TABLA IV COMPOSICIÓN QUÍMICA Y USOS GENERALES DE LOS ACEROS RESISTENTES AL CALOR DE NUEVA GENERACIÓN SEGÚN DURALOY [15].

ALEACIÓN	AISI	C	Cr %	Ni %	OTROS
MO-RE 1	HP+W	0.45	25	35	W 1.5
	DESCRIPCIÓN: La adición de tungsteno incremento incrementa la resistencia la fluencia. Temperatura a la que se puede usar 1093 a 1149°C.				
MO-RE 2	30/50W	0.2	33	50	W 17+Al
	DESCRIPCIÓN: Excepcional resistencia mecánica y a la corrosión a 1315°C.				
SUPERTHERM		0.45	25	35	Co 15 W 5
	DESCRIPCIÓN: Exhibe excelente resistencia a la corrosión y resistencia mecánica a altas temperaturas (1204°C).				
TMA 4700	HK-40+MA	0.40	25	20	W, Nb y Ti adiciones
	DESCRIPCIÓN: Microaleado con adiciones de niobio, tungsteno, titanio y tierras raras para tener propiedades mayores de resistencia a la ruptura a 1093°C. Las microaleaciones producen				

	carburos finos y estables que retardan los movimientos de las dislocaciones, por tal motivo incrementan la resistencia mecánica y la fluencia a elevadas temperaturas.				
MO-RE 9	HP Nb LC	0.9	25	35	Nb 1
	DESCRIPCIÓN: Es utilizado primordialmente para partes localizadas afuera de hornos que transfieren líneas calientes. Está diseñado para aplicaciones que requieren alta ductilidad después del envejecido.				
MO-RE 10	HP Nb	0.4	25	35	Nb 1.2
	DESCRIPCIÓN: Es una aleación completamente austenítica con adiciones controladas de niobio para incrementar la resistencia a altas temperaturas y resistencia a la carburización y oxidación por arriba de los 1093°C.				
MO-RE 10 MA	HP+Nb+MA	0.45	25	35	Nb 1.2 Ti Tierras raras
	DESCRIPCIÓN: Microaleado con niobio, zirconio y titanio para mejorar la resistencia altas temperaturas y la resistencia a la carburización y al oxidación por arriba de los 1079°C. Las microaleaciones producen carburos finos y estables los cuales retardan los movimientos de las dislocaciones, por lo tanto se incrementa la resistencia a altas temperaturas y la resistencia la fluencia. Creado para aplicaciones de pirólisis de etileno.				
TMA 6300	HP+Nb+MA (LoSi)	0.4	25	35	Nb 1.2 Ti Tierras raras
	DESCRIPCIÓN: Es una aleación resistente al calor completamente austenítica. Microaleada con adiciones de niobio, titanio y tierras raras para mejorar la resistencia a altas temperaturas y la resistencia a la carburización y oxidación por arriba de los 1066°C. Las microaleaciones producen carburos finos y estables los cuales retardan los movimientos de las dislocaciones, por lo tanto se incrementa la resistencia a altas temperaturas y la resistencia la fluencia. Creado principalmente para aplicaciones de reformadores.				
MO-RE 21	20/30 Nb	0.1	20	32	Nb 1.2
	DESCRIPCIÓN: De bajo carbono, el niobio hace más resistente a la aleación a la fatiga térmica / choque térmico.				
MO-RE 35 MA	PROPIO	0.45	28	36	Al, Tierras raras
	DESCRIPCIÓN: Es una aleación resistente al calor completamente austenítica desarrollada por Duraloy principalmente para aplicarla en platos rotatorios de hornos de tratamientos térmicos. Microaleado con adiciones de aluminio, titanio y adiciones de tierras raras para incrementar la resistencia la fluencia a las temperaturas de operación del horno. Las microaleaciones producen carburos finos y estables los cuales retardan los movimientos de las dislocaciones, lo cual incrementa la resistencia a altas temperaturas y la resistencia la fluencia.				

22H	30/50W	0.45	30	50	W4
	DESCRIPCIÓN: La aleación es completamente austenítica y se desarrolló para intentar usarse a elevadas temperaturas, por arriba de 1204°C.				
Super 22H	28/48 W+Co	0.45	28	48	W 5 Co 3
	DESCRIPCIÓN: Aleación seleccionada para estar en servicio extenso de 1066 a 1232°C.				
50-50 Cb	50-50 Cb	0.1	48	50	Nb 1.6
MO-RE 40	35/45	0.4	34	45	Nb 1.3
	DESCRIPCIÓN: Tiene una excepcional resistencia a la carburización por arriba de los 1149°C. Tiene excelente resistencia a la oxidación.				
MO-RE 40 MA	35/45 Nb + MA	0.45	34	45	Nb 1 Ti Tierras raras
	DESCRIPCIÓN: Tiene una excepcional resistencia a la carburización y a la oxidación por arriba de los 1149°C.				
MO-RE 100 Series	PROPIO				
Aleaciones NICOM	PROPIO				

2.5 Problemas más Comunes Encontrados en Estas Aleaciones en Servicio

Los aceros resistentes al calor cuando están sujetos a medios altamente corrosivos presentan diversos problemas de los cuales se mencionan a continuación algunos que se dan a altas temperaturas.

Los procesos de degradación a elevada temperatura en mezclas de gases puede dar lugar a distintos fenómenos, entre los que se pueden destacar los de sulfidización (en mezclas con especies de azufre como SO₂ y SO₃S),

clorinación (ClH , Cl_2 , etc.), nitrificación (NO_x) y carburización (CH_4 , CO , CO_2 , C_3H_8).

2.5.1 Carburización y Carburización Catastrófica

Las aleaciones son susceptibles a la carburización en medios que contienen CO , CH_4 (metano), C_3H_8 (propano) y otros hidrocarburos, a elevadas temperaturas. El problema del carburizado generalmente se manifiesta con la formación de carburos internos en la matriz, así como también en las fronteras del grano. La difusión de carbono en los aceros inoxidables promueve la formación de carburos que generalmente pueden ser de la forma M_7C_3 , M_{23}C_6 o M_3C . La carburización causa la fragilización de la aleación y también la pérdida de propiedades mecánicas. La Figura 8 muestra un ejemplo de carburización desarrollado en la microestructura de un acero HP-Nb [16].

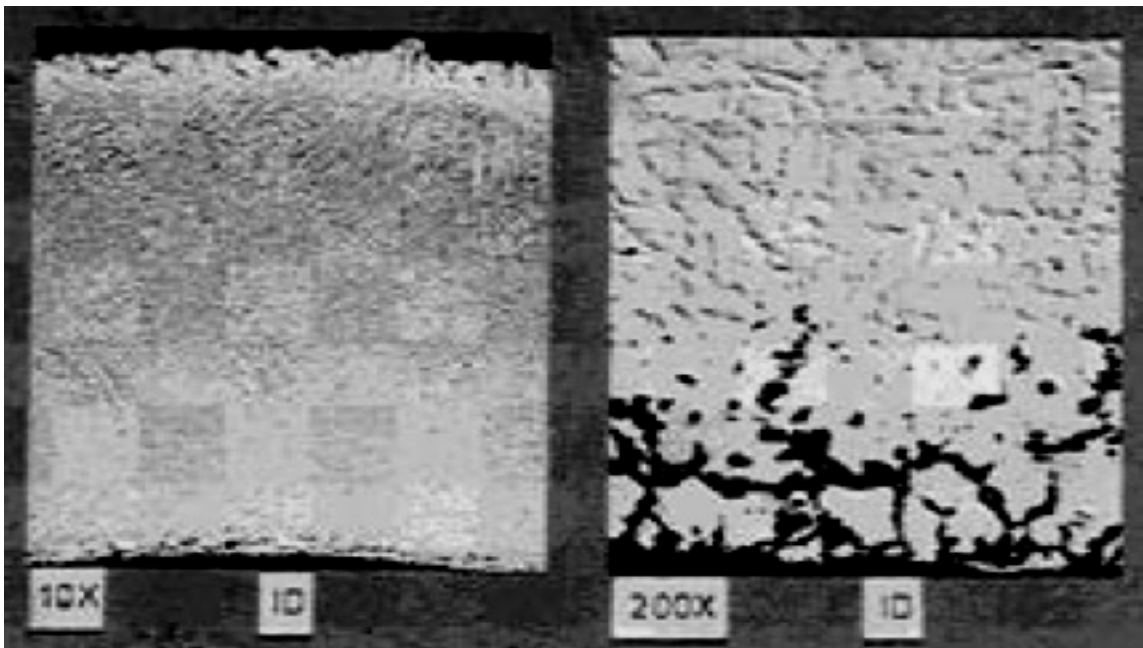


Figura 8 Efecto de carburización en la microestructura de un acero HP-Nb.

Metal Dusting es el término usado para describir la carburización catastrófica de los metales que se usan a altas temperaturas en atmósferas

reductoras con elevado contenido en hidrógeno, CH_4 y CO_2 , lo que produce atmósferas con una actividad en carbono superior a 1 (carburantes), llevando a la precipitación de carbono (grafito) sobre la superficie del material, de forma que en los puntos de rotura, de capas de protección de Cr_2O_3 , penetra hasta la superficie del material, formando carburos inestables que se desprenden de la superficie, causando la desintegración de la superficie del metal en productos de corrosión finos y magnéticos que contienen grafito, metal, carburos y óxidos. Este fenómeno puede ocurrir con gran rapidez y resultar catastrófico en diferentes atmósferas carburantes en un intervalo de temperaturas de 450 a 900°C.

Para aceros altamente aleados los mecanismos de carburización antes mencionados pueden presentarse por el rompimiento de la película protectora de óxido y la formación de carburos estables (M_7C_3 y M_{23}C_6). Estos carburos que se forman en el interior pueden causar un tiempo de incubación retardando la carburización catastrófica en aceros altamente aleados.

Por consiguiente, la protección de las aleaciones depende de la habilidad para formar una película de óxido de cromo (Cr_2O_3), virtualmente todas las aleaciones cromo-níquel y níquel-cromo son susceptibles a la carburización catastrófica. Hochmann [1], propuso aleaciones cromo y silicio, las cuales son $\% \text{Cr} + 2(\% \text{Si}) > 24\%$, así como la preoxidación de los aceros inoxidables y altamente aleados. Los aceros con una baja presión parcial de oxígeno y alta temperatura forman una capa uniforme rica en óxido de cromo.

Los elementos de aleación más efectivos para controlar la carburización son el níquel en combinación con el cromo. Como se muestra en la Figura 9, el porcentaje de absorción de carbono decrece con el incremento en el contenido de níquel. El Silicio también se muestra que tiene un fuerte efecto, pero la presencia de un contenido de Silicio mayor al 2%, repercute en detrimento de la resistencia y la mojabilidad de los aceros resistente al calor.

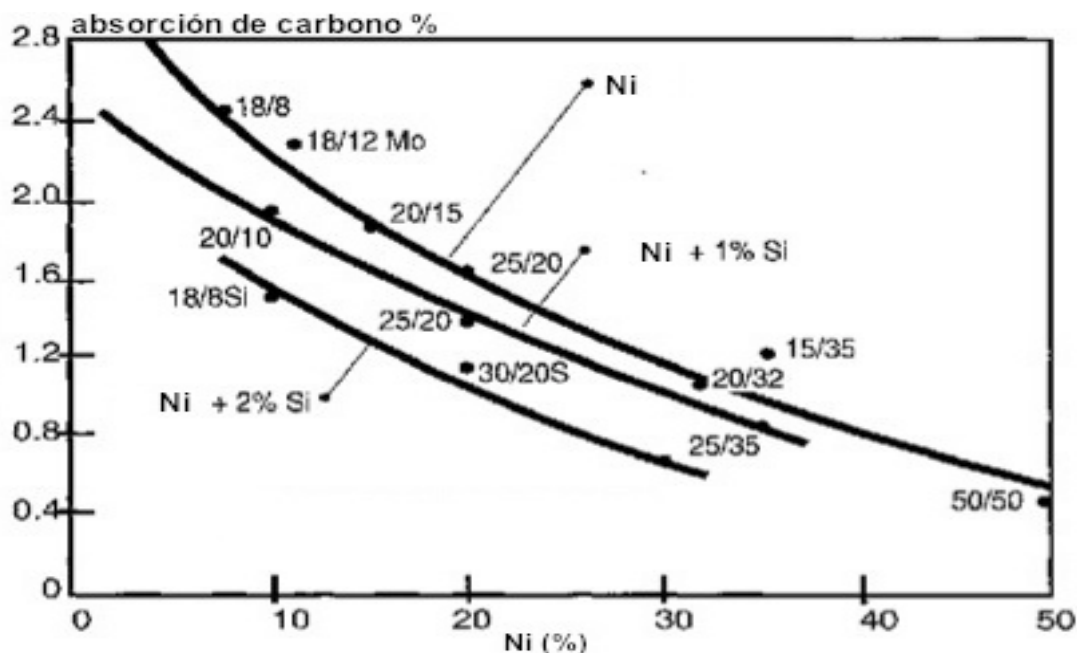


Figura 9 Efecto del níquel en la resistencia a la carburización de las aleaciones Cr-Ni [16].

2.5.2 Precipitación de Carburos

Cuando los aceros inoxidables se hallan durante cierto tiempo a temperaturas comprendidas entre los 420 y 820°C, o se les enfría lentamente en dicho intervalo de temperaturas, se origina en ellos una precipitación, preferentemente de carburos de hierro y cromo. Esta precipitación es más intensa en el intervalo de los 670 y 700°C.

Por lo general, estos carburos precipitan en las uniones de los granos disminuyendo la cohesión de los mismos y haciendo que las zonas contiguas queden empobrecidas de cromo (se reduce el contenido de cromo por debajo de un 10.5%), con lo que pierden su carácter de inoxidables al no ser capaces de formar la capa protectora de Cr_2O_3 en esas zonas y, por consiguiente, su resistencia a la corrosión; ver el diagrama esquemático de la Figura 10. De esta manera en ciertos medios corrosivos se puede producir un ataque intergranular (corrosión intergranular), cuya intensidad dependerá de la temperatura a la que

se ha expuesto y del tiempo transcurrido, así como de la composición química y del tratamiento previo realizado en el acero. A esta situación se la denomina sensitización o sensibilización.

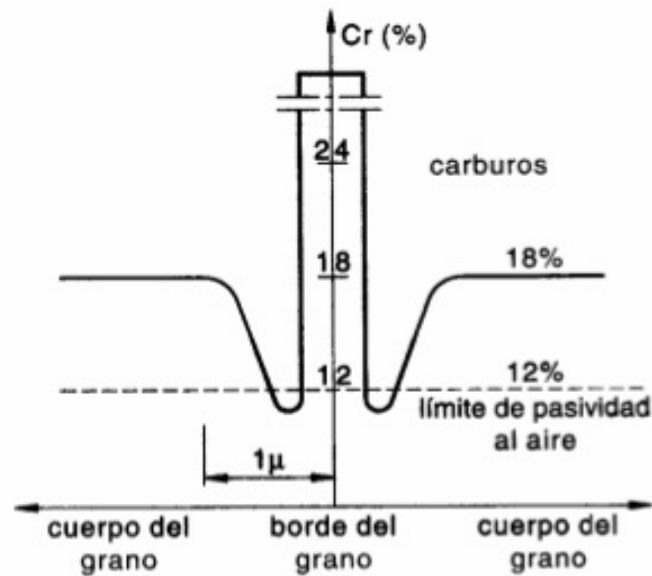


Figura 10 Variación del contenido en cromo correspondiente al entorno de dos cristales contiguos con presencia de carburos de cromo precipitados [43].

La corrosión intergranular se considera el principal punto débil en los aceros inoxidable austeníticos. Los procesos de soldadura en estos aceros causa que las áreas adyacentes al cordón de soldadura alcancen las temperaturas antedichas, debido a ello estos aceros se sensitizan en dos bandas paralelas al cordón de soldadura levemente alejadas de éste. Una de las soluciones para aumentar la resistencia a la corrosión sería la disminución del contenido de carbono. La Figura 11 muestra la relación tiempo-temperatura de aleaciones con diferentes contenidos de carbono, nótese que si el contenido de carbono es 0.02 o menor, la precipitación de carburos no ocurrirá excepto después de 9 horas. Si la técnica de soldadura utilizada asegura un enfriamiento rápido, no habrá tiempo suficiente para la formación de carburos y la sensitización del acero no ocurrirá.

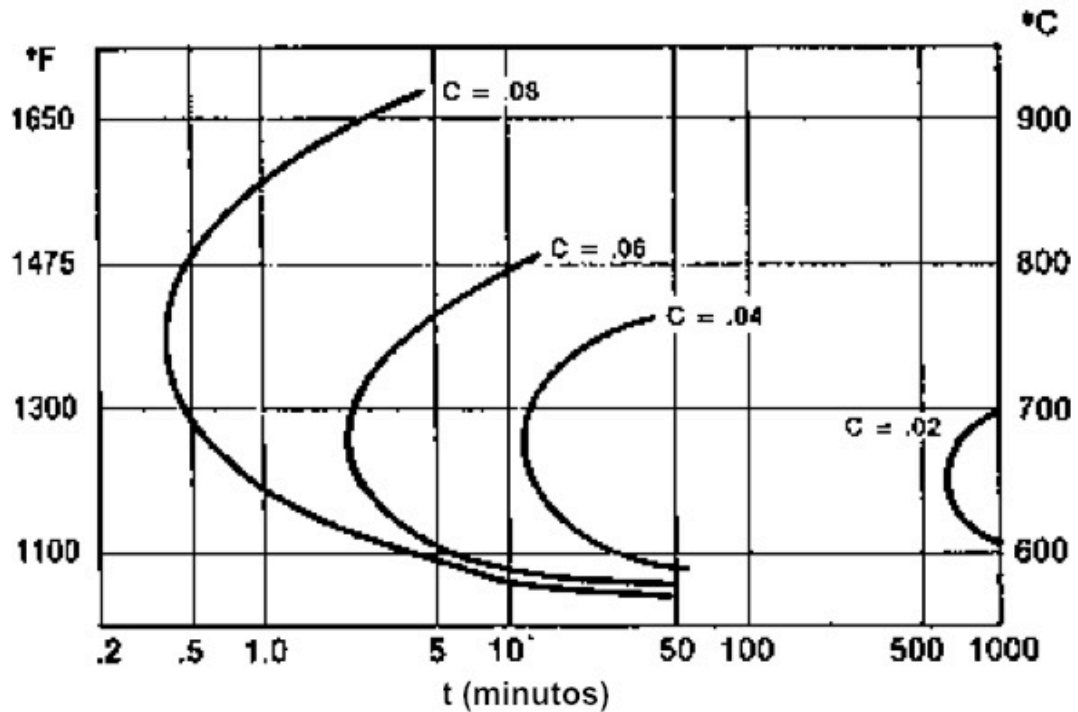


Figura 11 Tiempo de precipitación de los carburos de cromo en función del porcentaje de carbono contenido en aceros austeníticos del tipo 304 [16].

Un segundo método para evitar la precipitación de carburos de cromo consiste en realizar un calentamiento de redisolución de los carburos a una temperatura de 1050°C para luego y desde esa temperatura realizar un temple de retención de fase evitando que precipiten los carburos. Este tipo de solución es válida para partes que no deban calentarse en servicio en el rango de temperaturas donde se produce sensitización ($420\text{--}820^{\circ}\text{C}$). En la Figura 12 se puede observar el efecto que el fenómeno de sensitización causa en un acero inoxidable austenítico.

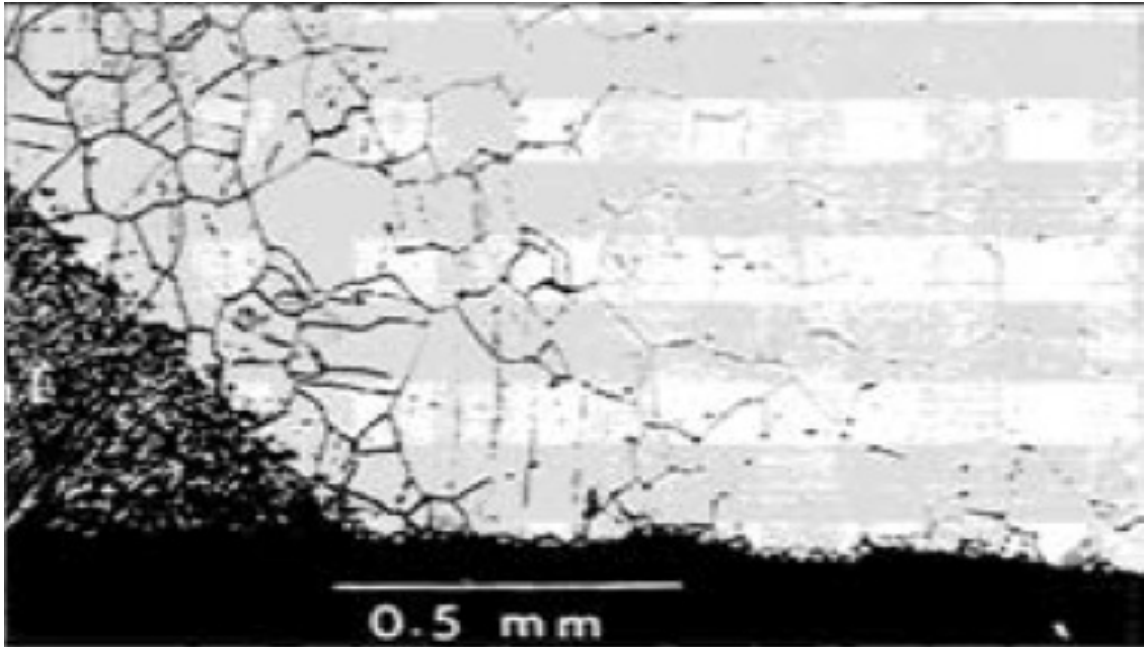


Figura 12 Sensibilización en un acero inoxidable 304 expuesto a temperaturas de operación entre 677-732°C [16].

Otro método para eliminar el problema del carbono en el metal base es especificar aceros Inoxidables que contengan titanio o niobio. Ambos aleantes tienen una gran afinidad con el carbono y formaran carburos preferencialmente con ellos dejando al cromo en solución. A los aceros inoxidables de este tipo se los denomina estabilizados al Ti o al Nb según sea el aleante utilizado.

El mecanismo es el siguiente: A 1050°C puede considerarse que la austenita disuelve todos los carburos presentes en la estructura, ya sea los carburos de Cr, Fe, Ti o Nb. Si el enfriamiento inicia desde esta temperatura en un acero estabilizado se verá que alrededor de los 900°C comienza a formarse el carburo de Ti o el de Nb en cambio el carburo de cromo recién empieza a precipitar a una temperatura inferior (800°C). Por lo tanto si se solubilizan todos los carburos a 1050°C y se enfría lentamente en el rango de precipitación de carburo de Ti o Nb (900°C) permitiendo la precipitación de carburo de Ti o de Nb (según sea el acero utilizado) cuando se llegue al rango de precipitación del carburo de Cr (800°C) ya no quedará carbono libre, debido a que todo el C precipitó en forma de carburo de Ti o de Nb. Es importante mencionar que es

imprescindible en el caso de los aceros estabilizados que estos se enfríen lentamente en el rango de precipitación de carburo de Ti o Nb para permitir su formación.

2.5.3 Pérdida de Soldabilidad

La pérdida de soldabilidad de los aceros refractarios que han estado en servicio es debido a la pérdida de ductilidad, producto de la precipitación de carburos secundarios ocurrida durante la exposición a altas temperaturas por tiempo prolongado, aunado a una matriz austenítica sobresaturada de carbono y a la carburización producida por una atmósfera carburante.

Cuando por alguna falla es necesario realizar reparación por soldadura en los aceros refractarios envejecidos, se presentan fisuras cercanas a la soldadura. Este fenómeno se conoce como fragilización. Las fisuras que se producen al soldar en el metal base son producto de la diferencia de ductilidad y dilatación térmica entre la matriz y los carburos durante el enfriamiento.

2.5.4 Termofluencia

La resistencia de un material decrece cuando se incrementa la temperatura en el medio que está operando. El incremento en la difusividad provoca el movimiento de los átomos y de las dislocaciones, así como la pérdida de propiedades mecánicas.

La termofluencia es el cambio dimensional que experimenta un metal o aleación sobre un esfuerzo aplicado a temperaturas por encima de la mitad de su temperatura homóloga ($0.5T_M$ donde T_M es el punto de fusión de un material, dentro de la escala absoluta de temperatura). Claramente, el esfuerzo por termofluencia (creep, término con que se conoce en inglés) puede producir

grandes cambios en las dimensiones de un componente, por lo cual lo hace inservible para su uso continuo y por lo tanto el esfuerzo por termofluencia puede llevar a la fractura del componente. En la Figura 13 se puede observar los cambios sufridos por una tubería de acero austenítico resistente al calor designado como RA 253 MA usado en una planta de energía, que requiere del remplazo debido a la distorsión después de 5 a 6 años de servicio a una temperatura de 870°C [42].

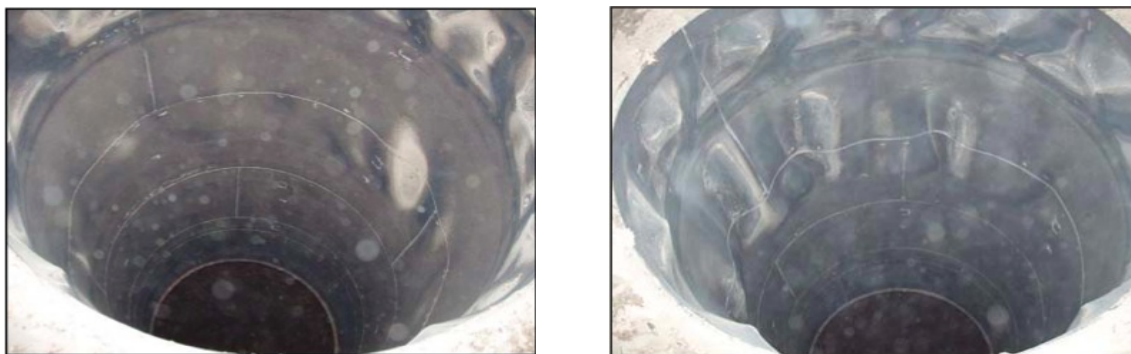


Figura 13 Termofluencia en un acero resistente al calor austenítico expuesto a temperaturas de operación 870°C [3].

Una característica importante sobre la resistencia de un material a alta temperatura es que debe considerarse una medida con respecto al tiempo. Esto es porque en una prueba de tensión a temperatura ambiente, el tiempo en que falla la probeta no tiene mucha importancia, pero cuando se le aplica un esfuerzo a una temperatura mayor a la del ambiente o cercana al punto de fusión del material se debe tener en cuenta el tiempo que tarda para que la probeta falle.

La determinación de la curva de termofluencia de un material se efectúa al aplicar una carga constante a la muestra, manteniendo la temperatura constante y la deformación se registra en función del tiempo. Aunque las medidas de la resistencia a la termofluencia son sencillas en principio, en la práctica se requiere un extenso equipo de laboratorio. El tiempo para realizar algunas pruebas puede extenderse a meses y en otras pruebas puede ser de

más de 10 años.

Cuando el acero refractario está sujeto a esfuerzos de tensión, en éste se empiezan a generar pequeñas cavidades en la microestructura conforme avanza el tiempo de operación a altas temperaturas.

CAPÍTULO 3

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.1 Diagrama Experimental

Con el fin de cumplir con los objetivos de ésta investigación, se realizaron análisis químicos y la caracterización de las dos aleaciones en su condición de metal base; posteriormente se sometieron a un tratamiento térmico de envejecimiento y se analizó la evolución microestructural, así como el efecto que el envejecimiento tiene sobre las propiedades mecánicas de cada una de las aleaciones y su relación con el contenido de carbono. De acuerdo con el siguiente diagrama experimental, ver Figura 14.

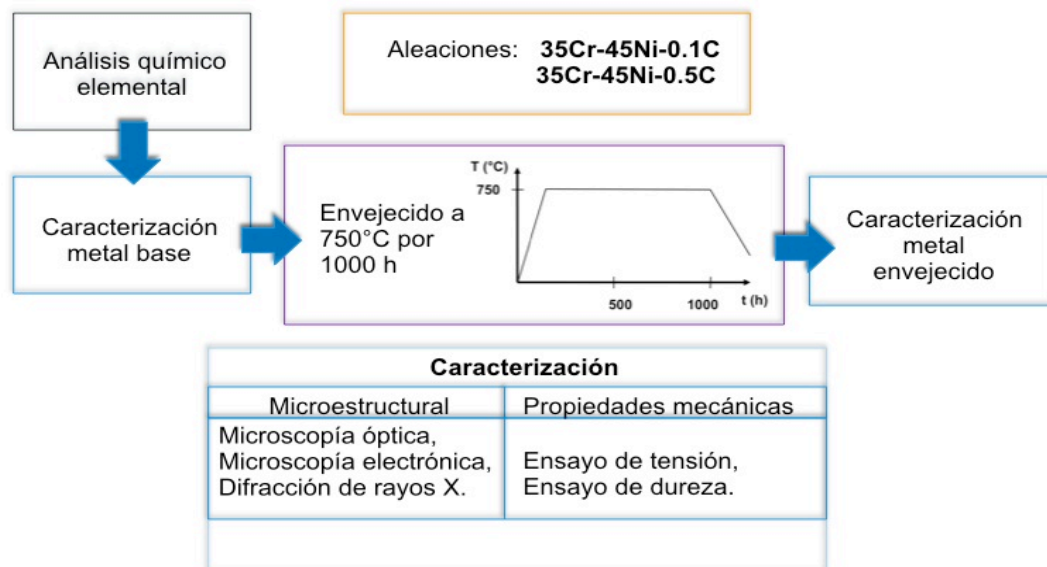


Figura 14 Diagrama Experimental.

Las aleaciones analizadas en este trabajo en su condición de metal base consistieron en dos tramos de tubos que proceden de diferentes fabricantes y que difieren en los contenidos de carbono, silicio y niobio. Ambas aleaciones fueron obtenidas por fundición centrífuga y maquinados en la superficie interior.

3.2 Análisis Químico Elemental

Además de contar con la composición química proporcionada por el fabricante, se hizo analizar una muestra de cada aleación por el laboratorio METROLAB S.A. de C.V. [44], con el fin de confirmar la composición química en cada caso. Las pruebas fueron realizadas de acuerdo con la especificación ASTM E415-04, en un espectrómetro marca Spectro, modelo Spectrolab. Los resultados son el promedio de mínimo de tres quemas realizadas.

3.3 Caracterización Microestructural

3.3.1 Microscopía Óptica

La metalografía del metal base de las aleaciones se hizo utilizando técnicas convencionales de pulido y ataque químico según la norma ASTM E 3. Las muestras se cortaron y se desbastaron con lijas del # 100, 200, 400, 800, 1200; para después pulirse en paño de lana 5 minutos usando alúmina de 0.5 μm y agua, el pulido espejo se realizó con pasta de diamante fina.

El ataque se realizó por medio electrolítico, en este tipo de ataque se utilizó como electrolito una mezcla de 10 g de ácido oxálico y 100 ml de agua destilada con un cátodo de acero inoxidable a 26°C y un voltaje aplicado de 6 V, el tiempo que se mantuvo la muestra fue de 3 a 9 s.

Una vez terminada la preparación metalográfica, las muestras de las dos aleaciones en su condición tanto de metal base como envejecidas, fueron observadas y fotografiadas a 200X y 400X en un microscopio óptico marca Nikon, esto con el fin de determinar los cambios microestructurales sufridos por las aleaciones durante el tratamiento térmico de envejecido.

3.3.2 Microscopía Electrónica

Se realizaron observaciones por microscopía electrónica de barrido (SEM) a las muestras de las aleaciones en su condición de metal base y envejecidas a 750°C por 500 y 1000 h, se obtuvieron imágenes tanto de electrones secundarios (SE) como retrodispersados (BE). En donde la señal de electrones secundarios proporciona una imagen de la morfología superficial de la muestra y la señal de electrones retrodispersados proporciona una imagen cualitativa de zonas con distinto número atómico medio.

También se hizo análisis semi-cuantitativos (usando espectroscopia de rayos X), de las diferentes fases identificadas. La señal de espectroscopia de rayos X proporciona un acercamiento de la composición química de la muestra.

Las superficies de la fractura de las muestras del ensayo de tensión, tanto de las muestras en su condición de metal base así como las muestras envejecidas, se observaron por SEM para determinar el modo de fractura en cada caso.

Todo esto se realizó en un microscopio electrónico de barrido de la marca Jeol modelo JSM 6510 LV con software de microanálisis Edax Génesis modelo 5.21. Donde se seleccionaron imágenes de las dos aleaciones para los diferentes tiempos de envejecido. En su condición de metal base a 1000X, con electrones secundarios y retrodispersos, a 2500X, con electrones retrodispersos. En su condición de 500 h de envejecido, a 1000X, con

electrones retrodispersos y a 2500X, con electrones secundarios y retrodispersos. Y en su condición de 1000 h de envejecido, a 1000X, con electrones retrodispersos, a 2500X, con electrones secundarios y retrodispersos y a 5000X, con electrones retrodispersos.

3.3.3 Difracción de Rayos X

Se realizaron dos análisis de difracción de rayos X, de muestras de las dos aleaciones, con el fin de identificar las fases presentes en cada caso. El primer análisis de las muestras se hizo en un difractómetro de rayos X, marca Philips, modelo X'Pert, radiación $k\alpha$ de cobre ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$), operado a 40 Kv y 40 mA. De donde se obtuvieron los Espectros 1 presentados en el Capítulo 3.

En el análisis de difracción de rayos X, de donde se obtuvieron los Espectros 2, se analizaron las muestras, por segunda ocasión con el fin de poder identificar otras de las fases; por lo que se cambiaron las condiciones del primer estudio a un modo de escaneo continuo con ángulo inicial de 20° y ángulo final 110° con un paso de 0.020 y tiempo por paso de 1 s, utilizando un tubo de rayos X de cobre de longitud de onda (λ) de 1.5405, a un voltaje de 40 kV y corriente de 30 mA. La obtención de los espectros se llevo a cabo en un difractómetro marca Phillips modelo X'Pert MPD10.

3.4 Caracterización de las Propiedades Mecánicas

Con el fin de relacionar las transformaciones microestructurales de las aleaciones con sus propiedades mecánicas, se realizaron una serie de ensayos, las pruebas que se practicaron a las muestras de las aleaciones fueron de tensión, dureza y modo de fractura.

3.4.1 Ensayo de Tensión

Para conocer sus propiedades mecánicas se practicó el ensayo de tensión según estándar ASTM E8 [45]. El ensayo se realizó en una máquina universal de la marca Shimadzu AG-1 100kN.

Debido a que los tramos de tubería de los que se disponía, eran pequeños solo se cortaron tiras para la elaboración de probetas de tensión para la evaluación del metal base y para la condición de envejecido a 750°C por 1000 h, para la aleación 35Cr-45Ni-0.5C (ET45MICRO). Para la aleación 35Cr-45Ni-0.1C (MORE40X), se cortaron muestras para la caracterización del metal base y para la condición de envejecido a 750°C por 500 y 1000 h.

3.4.2 Ensayo de Dureza

Se realizaron ensayos de dureza, a las muestras de las aleaciones en su condición de metal base y envejecidas 1000 h, con un durómetro marca Affri 206 RT. Según estándar.

Las muestras preparadas metalográficamente fueron sometidas a pruebas de microdureza Vickers, según estándar ASTM E 92. Para hacer el ensayo se hicieron indentaciones en zonas específicas de cada una de las muestras. Los ensayos se realizaron en un microdurómetro marca Future-Tech, el cual se utiliza para microdureza Vickers y Knoop. La carga que se utilizó fue de 200 g y con tiempo de 15 s.

3.5 Tratamiento Térmico de Envejecimiento

Puesto que aplicaciones importantes de estas aleaciones comprenden temperaturas entre 650 y 850°C, se eligió la temperatura de 750°C para el

tratamiento de envejecimiento; además de poder hacer comparaciones con los resultados encontrados en investigaciones realizadas en aleaciones similares.

El tratamiento térmico fue llevado a cabo en un horno de resistencias eléctricas, marca Lindberg/Blue, modelo UP150. En resumen, el tratamiento térmico de envejecimiento fue a la temperatura de 750°C durante 1000 h, como se muestra en la Figura 15.

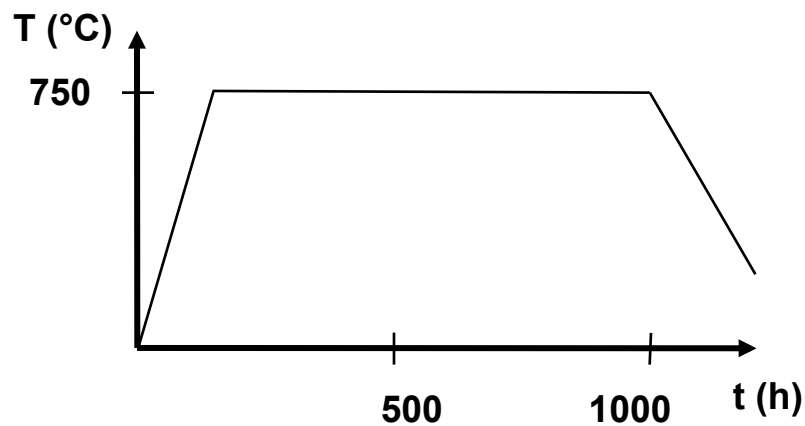


Figura 15 Tratamiento térmico de envejecido.

Las muestras para microscopía y para ensayos mecánicos se colocaron en el horno de resistencia eléctrica (en aire) y se mantuvieron a una temperatura de 750°C. Se sacaron muestras del horno a 500 h de haber iniciado el tratamiento y se dejaron enfriar lentamente al aire hasta alcanzar la temperatura ambiente fuera del horno en el laboratorio. Terminadas las 1000 h, el resto de muestras de ambas aleaciones fueron sacadas con el mismo procedimiento.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Resultados y Discusión de la Aleación 35Cr-45Ni-0.5C (ET45 MICRO)

La aleación resistente al calor 35Cr-45Ni-0.5C analizada en este trabajo, consistió en un tramo de tubo de 223.82 mm de largo con un diámetro interior de 85.72 mm y 11.09 mm de espesor de pared, obtenido por fundición centrífuga y maquinado en la superficie interior, manufacturado por la empresa Centracero S.A. [46].

4.1.1 Análisis Químico Elemental

La composición química proporcionada por el fabricante [46] se muestra en la Tabla V.

TABLA V COMPOSICIÓN QUÍMICA

C	Si	Mn	Cr	Ni	P	S	Nb	Mo	Ti	Zn	Pb	Sn	Cu
0.50	1.86	0.86	34.21	47.38	0.016	0.004	0.81	0.01	0.19	0.004	0.001	0.001	0.02

La composición química proporcionada por el análisis químico realizado [44] se muestra en la Tabla VI.

TABLA VI COMPOSICIÓN QUÍMICA EXPERIMENTAL

C	Si	Mn	Cr	Ni	P	S	Nb	Ti
0.49	1.827	0.764	34.45	46.9	< 0.001	< 0.001	0.883	0.1009

De donde se puede confirmar la composición química reportada por el fabricante, dado que las diferencias en los porcentajes son muy pequeñas.

4.1.2 Caracterización de la Aleación en su Condición de Metal Base.

4.1.2.1 Microscopía Óptica.

La microestructura de la aleación resistente al calor 35Cr-45Ni-0.5C (ET45 MICRO) se muestra en la Figura 16, a bajos aumentos se puede observar en la metalografía un patrón dendrítico de austenita primaria y carburos eutécticos interdendríticos. A mayores aumentos como en la Figura 17 y 18, se aprecia que la aleación en su condición de metal base cuenta con una microestructura de matriz austenítica y la presencia de carburos primarios eutécticos.

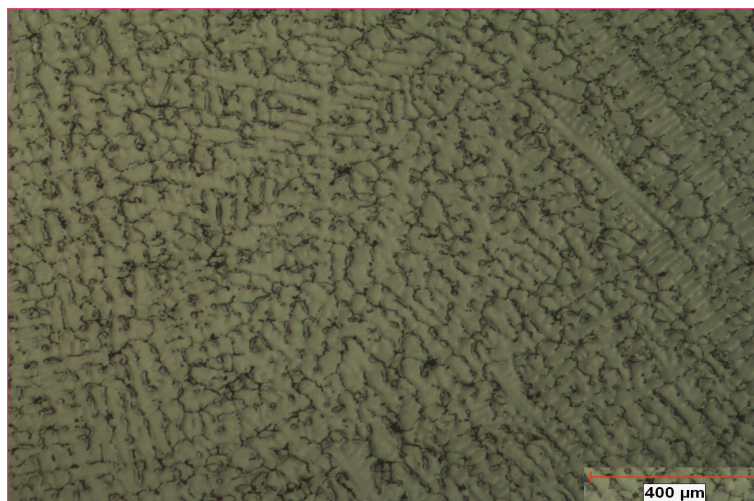


Figura 16 Microestructura de la aleación 35Cr-45Ni-0.5C (ET45 MICRO) en su condición de metal base, 50X microscopio óptico, atacada con ácido oxálico.

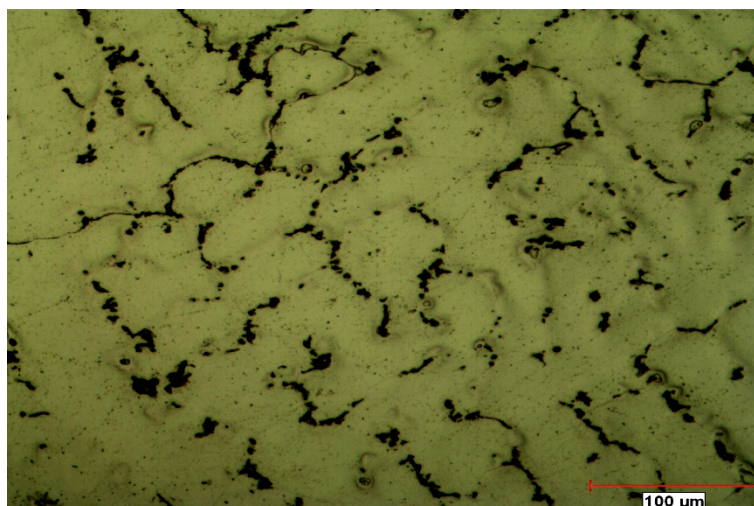


Figura 17 Microestructura de la aleación 35Cr-45Ni-0.5C (ET45 MICRO) en su condición de metal base, 200X microscopio óptico, atacada con ácido oxálico.

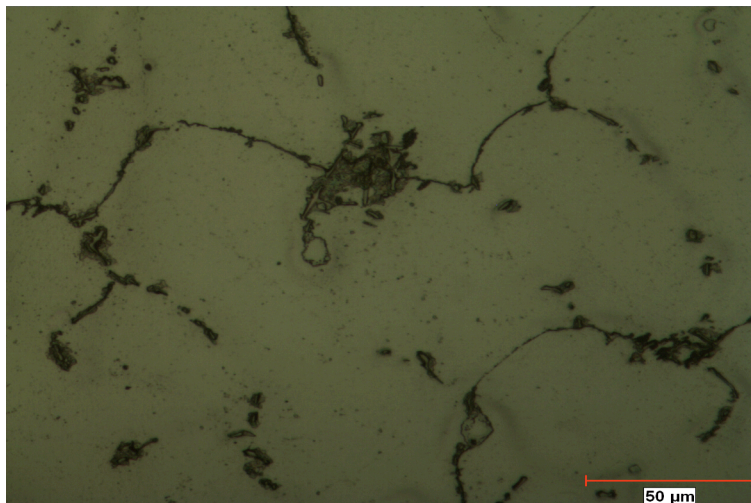


Figura 18 Microestructura de la aleación 35Cr-45Ni-0.5C (ET45 MICRO) en su condición de metal base, 400X microscopio óptico, atacada con ácido oxálico.

4.1.2.2 Microscopía Electrónica.

En la imagen de microscopía electrónica de barrido (siglas en inglés: SEM) con detector de electrones secundarios (siglas en inglés: SE) que se muestra en la Figura 19, se aprecia la morfología de los carburos primarios eutécticos (algunos finos y otros de mayor tamaño), es notoria la forma típica de esqueleto de los carburos en la aleación en su condición base, en ésta imagen no se distinguen diferencias entre los carburos primarios.

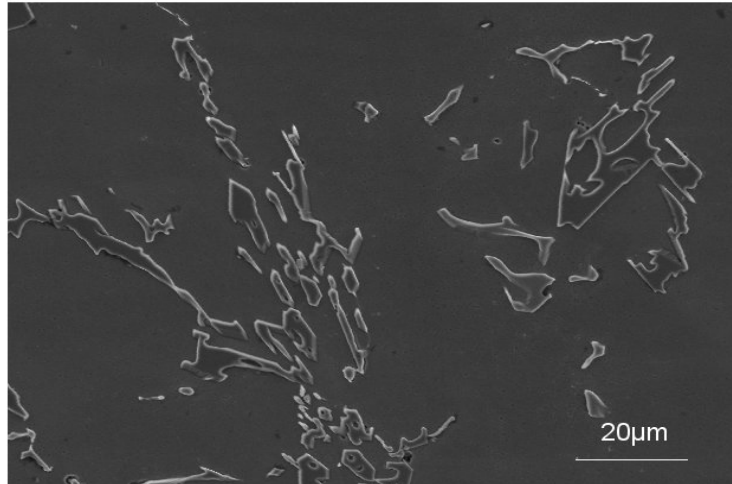


Figura 19 Microestructura de la aleación 35Cr-45Ni-0.5C, en su condición de metal base 1000X, tomada en microscopio electrónico de barrido con electrones secundarios (SE), atacada con ácido oxálico.

Al observar la muestra, mediante la técnica de electrones retrodispersos (siglas en inglés: BE), Figuras 20 y 21, en la red de carburos primarios se distinguen dos tonalidades diferentes, lo que demuestra que sus composiciones químicas también son diferentes; dado que los componentes con elementos más pesados aparecen en tonos más claros. Esta técnica muestra que la presencia de unas fases oscuras (señaladas con la letra A) y otras claras (señaladas con la letra B), es debida a la diferencia en el número atómico medio de los principales elementos que las componen. En dichas imágenes la matriz austenítica se señala con la letra C.

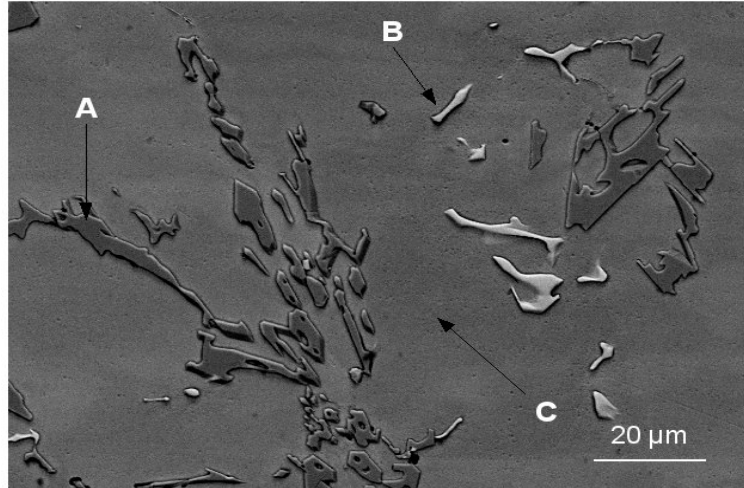


Figura 20 Microestructura del metal base de la aleación 35Cr-45Ni-0.5C, 1000X, tomada en microscopio electrónico de barrido con electrones retrodispersados (BE), atacada con ácido oxálico.

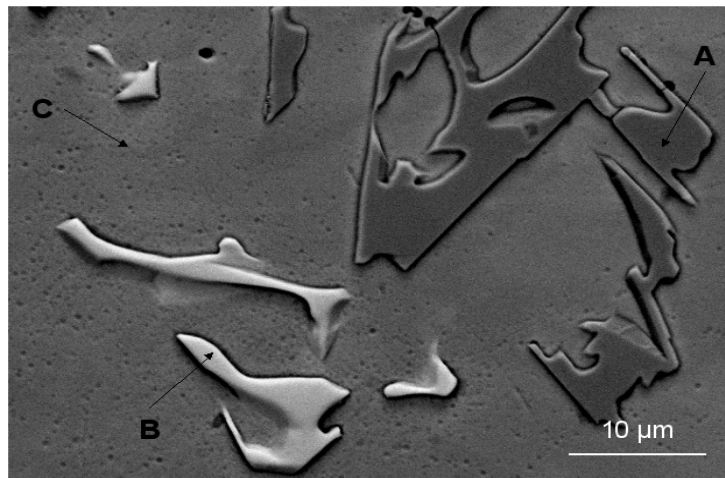


Figura 21 Microestructura del metal base de la aleación 35Cr-45Ni-0.5C, 2500X, tomada en microscopio electrónico de barrido con electrones retrodispersados (BE), atacada con ácido oxálico.

4.1.2.2.1 Espectroscopia de Rayos X. Se determinó la composición química cualitativa y semicuantitativa, utilizando la espectroscopia de rayos X (siglas en inglés: EDX) en el microscopio electrónico de barrido, de la matriz y de cada uno de los carburos primarios eutécticos (claros y oscuros).

La Figura 22 muestra el espectro obtenido del análisis puntual (mostrado en la Figura 20 con la letra C) de la matriz de la aleación en su condición de metal base, donde se puede observar que está compuesta de níquel, cromo y hierro, principalmente.

En las Figuras 23 y 24 se muestran los espectros obtenidos de los diferentes tipos de carburos primarios, claros y oscuros respectivamente. Los carburos claros (mostrados en la Figura 20 como B) son ricos en niobio, mientras los carburos oscuros (señalado en Figura 20 como A) son ricos en cromo.

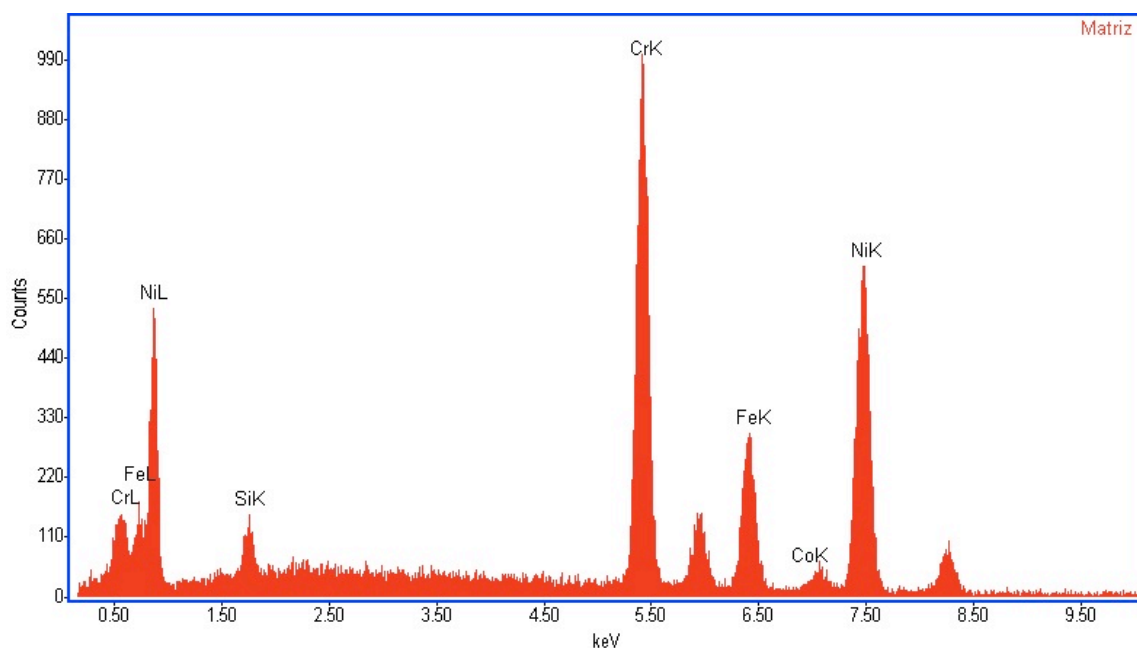


Figura 22 Espectro EDX obtenido por análisis puntual en la matriz de la aleación, en su condición de metal base.

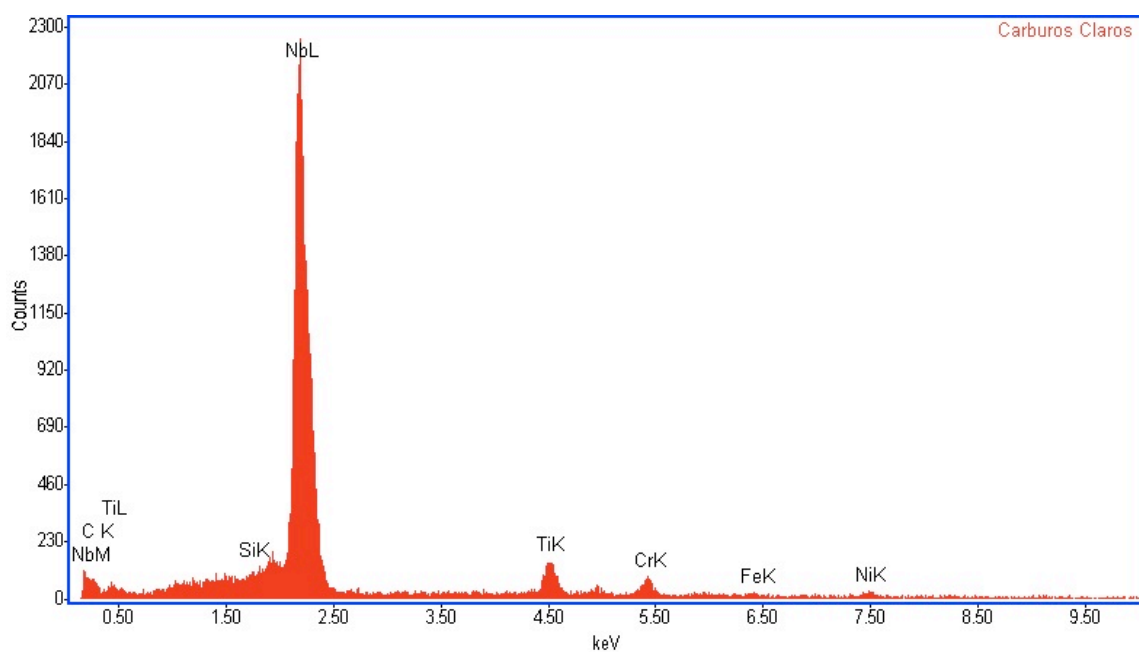


Figura 23 Espectro EDX obtenido de los carburos primarios claros de la aleación, en su condición de metal base.

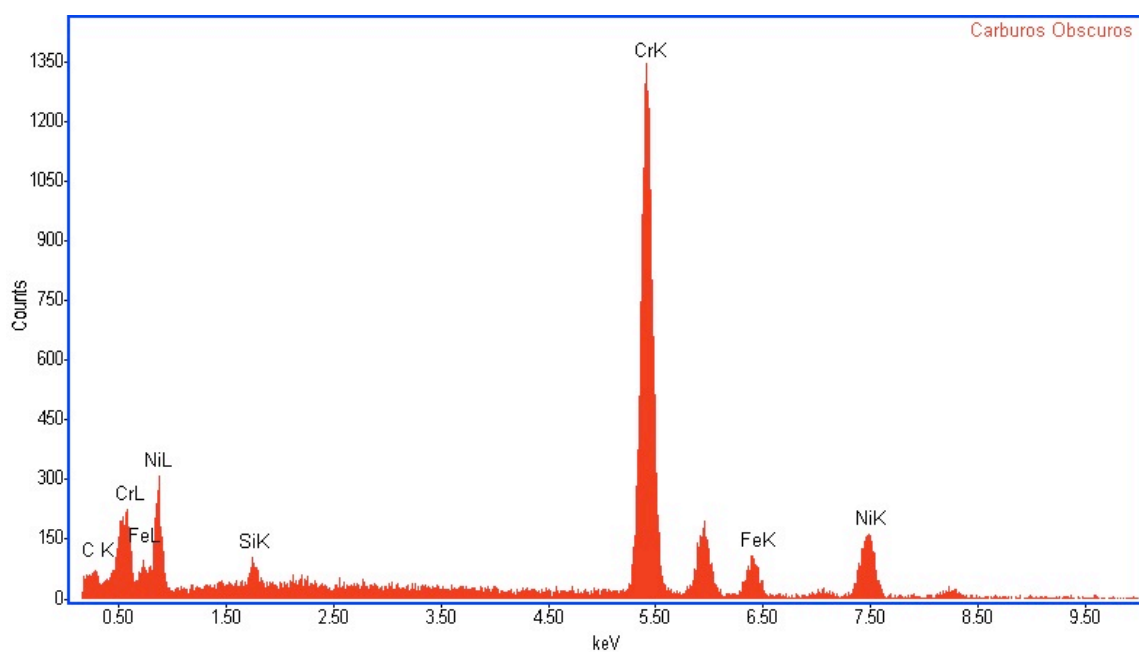


Figura 24 Espectro EDX de los carburos primarios oscuros de la aleación, en su condición de metal base.

En la Tabla VII se muestran los resultados del análisis por EDX de los carburos primarios presentes en la aleación en condición de metal base, cada porcentaje representa el promedio de tres mediciones en las fases correspondientes. En la tabla, los resultados del análisis semicuantitativo por EDX de cada fase, se relacionaron con la estequiometría de las fases para tratar de determinar las fases probables presentes y posteriormente compararlos con los resultados del análisis de difracción de rayos X.

Del análisis de los espectros se puede deducir que el niobio es confinado a los carburos primarios claros, mientras que la mayoría del silicio permanece en solución sólida en la matriz austenítica.

TABLA VII ANÁLISIS SEMICUANTITATIVO EDX DE LOS CARBUROS PRIMARIOS EN LA ALEACIÓN 35Cr-45Ni-0.5C METAL BASE

Elementos (at%)	C	Fe	Ni	Cr	Si	Nb	Fases Probables
Carburos Oscuros	31.15	5.01	12.62	48.94	2.28		M ₇ C ₃
Carburos Claros	52.54	0.39	1.53	2.10	1.17	37.88	NbC

4.1.2.3 Difracción de Rayos X.

El difractograma obtenido (Figura 25) del metal base, indica la presencia de carburos de niobio con estequiometría NbC y de Fe γ (en la gráfica aparecen identificados los picos correspondientes con la letra b). La fase de Fe γ es de esperarse que aparezca en la aleación debido a su alto contenido de níquel (47.38%) el cual es un elemento gamagénico. Los picos que aparecen en forma invertida no pudieron ser identificados. Dado que en éste primer análisis no fue posible identificar los carburos oscuros, se realizó otro análisis de difracción de rayos X (Espectro 2 en la Figura 26) de la muestra en su condición de metal base.

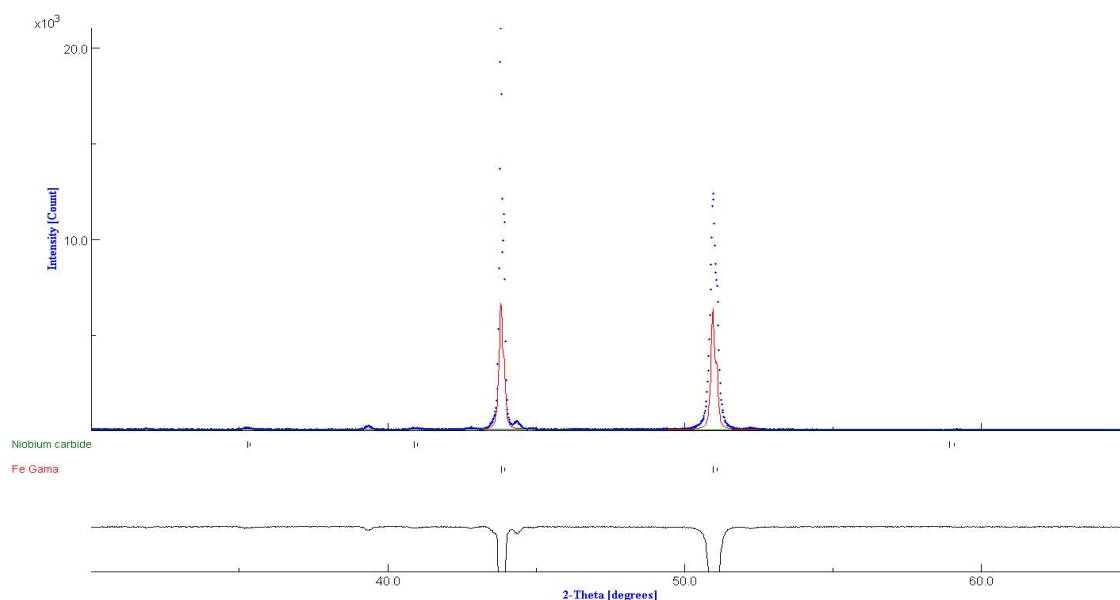


Figura 25 Espectro 1 de difracción de rayos X metal base.

El difractograma que se muestra en la Figura 26, indica la presencia de carburos de cromo Cr_7C_3 y carburos de niobio, NbC . Por lo que las fases presentes en el acero fueron identificadas como: La matriz es austenita, los carburos primarios claros son NbC y los carburos primarios oscuros son Cr_7C_3 .

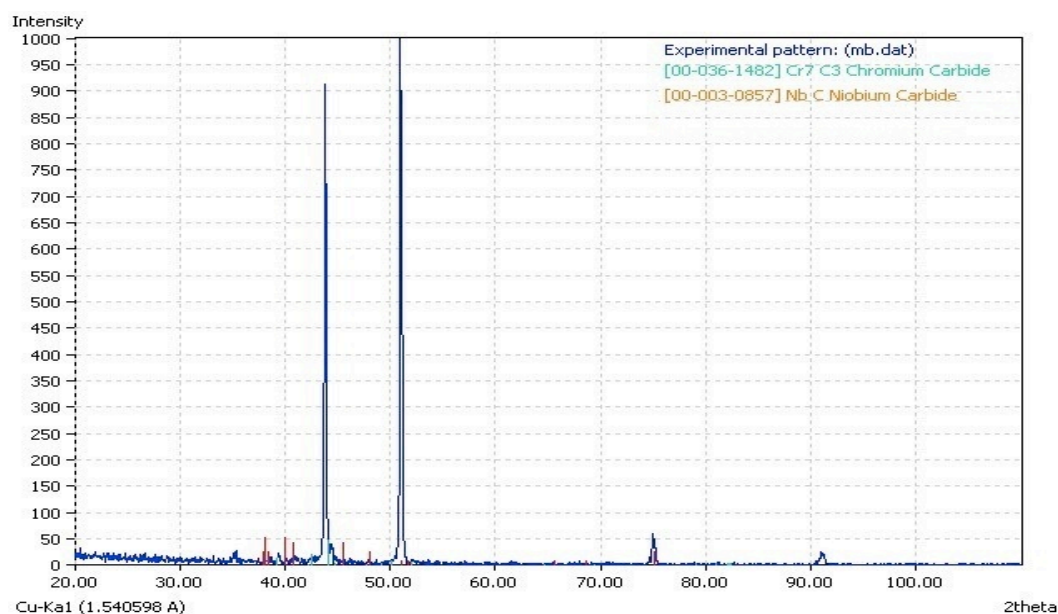


Figura 26 Espectro 2 de difracción de rayos X metal base.

4.1.2.4 Caracterización de las Propiedades Mecánicas.

Los valores de las propiedades mecánicas especificadas por el fabricante se muestran en la Tabla VIII [46].

TABLA VIII PROPIEDADES MECÁNICAS DE LA ALEACIÓN 35Cr-45Ni-0.5C.

ACERO	Resistencia a la Tensión (MPa)	% de Elongación en 50.8mm	Dureza (HV)
35Cr-45Ni-0.5C ET45 MICRO Metal Base	578	10.2	-

La resistencia a la tensión, el porcentaje de elongación y la dureza que fueron obtenidas en los respectivos ensayos, en la condición de metal base de la aleación 35Cr-45Ni-0.5C (ET45 MICRO) se reportan en la Tabla IX.

TABLA IX PROPIEDADES MECÁNICAS EXPERIMENTALES DE LA ALEACIÓN 35Cr-45Ni-0.5C.

ACERO	Resistencia a la Tensión (MPa)	% de Elongación en 50.8mm	Dureza (HV)
35Cr-45Ni-0.5C ET45 MICRO Metal Base	487.9	6.1	179

La aleación no alcanza ni la resistencia ni la elongación especificada por el fabricante. Como se muestra en el comparativo de la Figura 27.

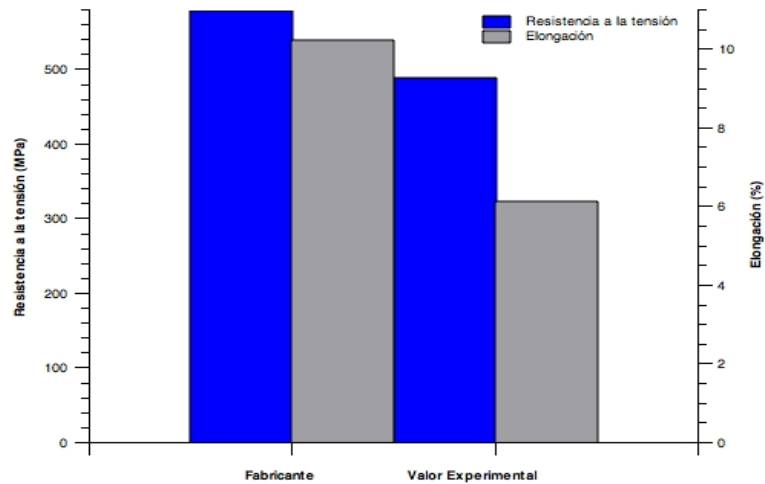


Figura 27 Valores reportados por el fabricante y los obtenidos experimentalmente de la resistencia a la tensión y % de elongación en 50.8 mm.

4.1.2.4.1 Fractografía. Se puede observar en la Figura 28 la imagen de la superficie de la probeta del ensayo de tensión de la aleación en su condición de metal base, que el modo de fractura es mixto. La mayoría de la superficie presenta una fractura frágil indicada en la figura como CF, pero también se pueden encontrar en la superficie de fractura, pequeñas cavidades indicadas en la figura como D, que indican cierta deformación plástica en la fractura.

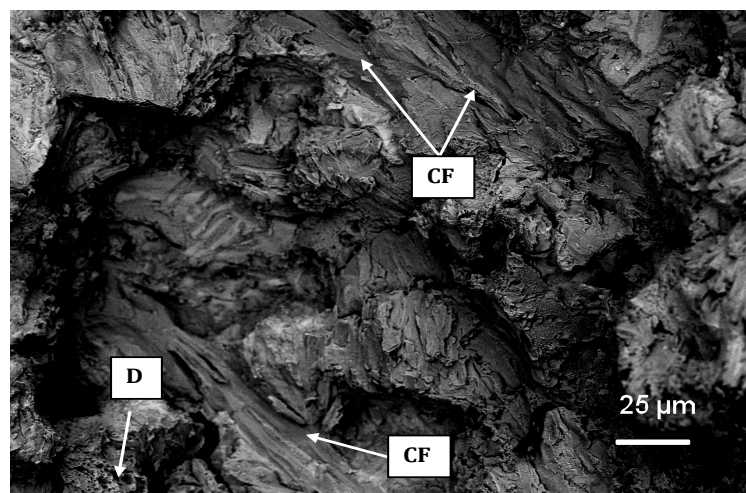


Figura 28 Fractografía del metal base, SEM con electrones retrodispersos, 500X.

4.1.3 Caracterización de la Aleación 35Cr-45Ni-0.5C Envejecida a 750°C por 500 y 1000 h.

A continuación se muestran los resultados y la discusión correspondiente a la caracterización de la aleación 35Cr-45Ni-0.5C (ET45 MICRO) en su condición de envejecida a 750°C durante 500 y 1000 horas.

4.1.3.1 Microscopía Óptica.

En las Figuras 29 y 30 se pueden observar las micrografías obtenidas de la aleación en su condición de envejecida a 750°C por 500 y 1000 h respectivamente. Se puede apreciar en ambas la presencia de una gran cantidad de precipitados muy finos (carburos secundarios) distribuidos en la matriz austenítica y también precipitados gruesos (carburos primarios), los cuales se encuentran en las zonas interdendríticas. En la Figura 29 se muestra que la precipitación de carburos secundarios es de mayor concentración alrededor de los carburos eutécticos primarios. En la Figura 30 se puede observar una distribución más uniforme de carburos secundarios en la matriz austenítica y un apreciable cambio en la morfología de los carburos eutécticos primarios.

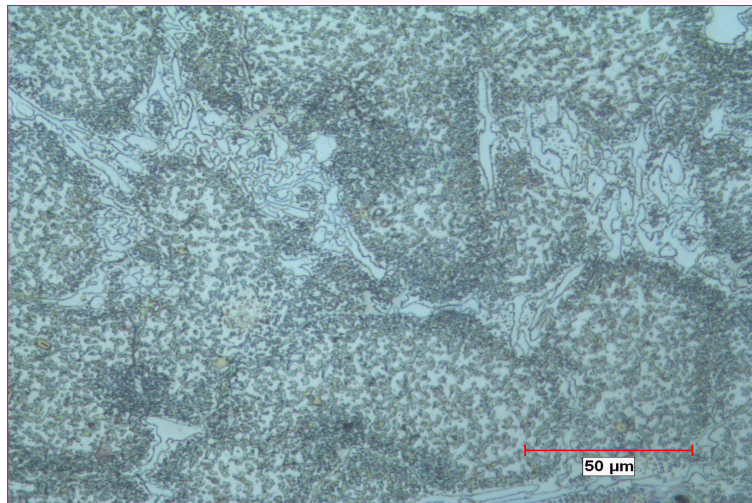


Figura 29 Microestructura de la aleación 35Cr-45Ni-0.5C envejecida a 750°C durante 500 horas, 400X.

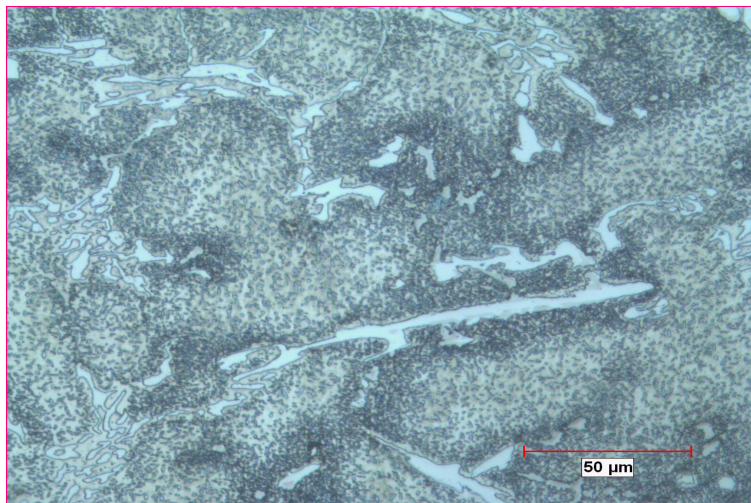


Figura 30 Microestructura de la aleación 35Cr-45Ni-0.5C envejecida a 750°C por 1000 horas, 400X.

4.1.3.2 Microscopía Electrónica.

En las imágenes por microscopía electrónica de barrido (SEM) con detector de electrones secundarios (SE) y retrodispersos (BE) se muestra la evolución de la microestructura de la aleación 35Cr-45Ni-0.5C (ET45 MICRO) envejecida a 750°C por 500 y 1000 h.

En las Figuras 31, 32 y 33 se muestran las micrografías obtenidas de la aleación con un tiempo de envejecido de 500 h. Se aprecia la precipitación de carburos secundarios que presentan formas globulares y alargadas, además de un redondeo de los carburos primarios. Al analizar las muestras mediante la técnica de electrones retrodispersos (Figura 33) en la red de carburos primarios señalados con la letra A, B y E, se observan carburos primarios mixtos con diferentes tonalidades de grises, lo que representa que sus composiciones químicas están cambiando. En los carburos secundarios globulares y alargados, señalados con las letras C y D, se puede distinguir la tendencia a crecer a lo largo de direcciones bien definidas.

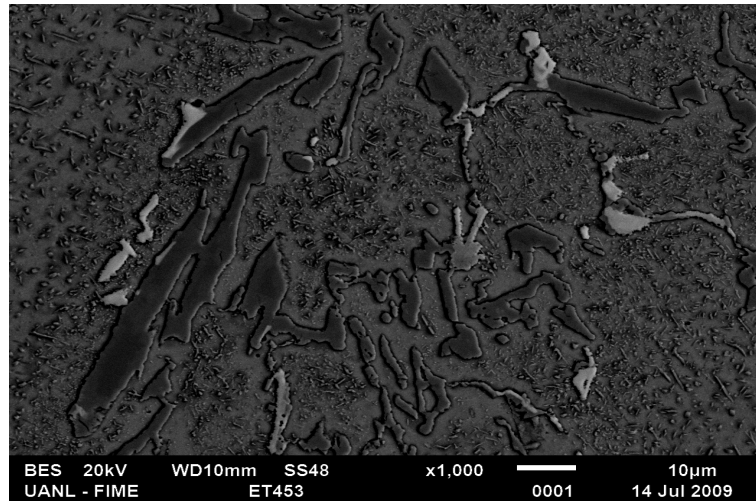


Figura 31 Microestructura de la aleación 35Cr-45Ni-0.5C envejecida a 750°C por 500 horas, 1000X, SEM con electrones retrodispersados, atacada con ácido oxálico.

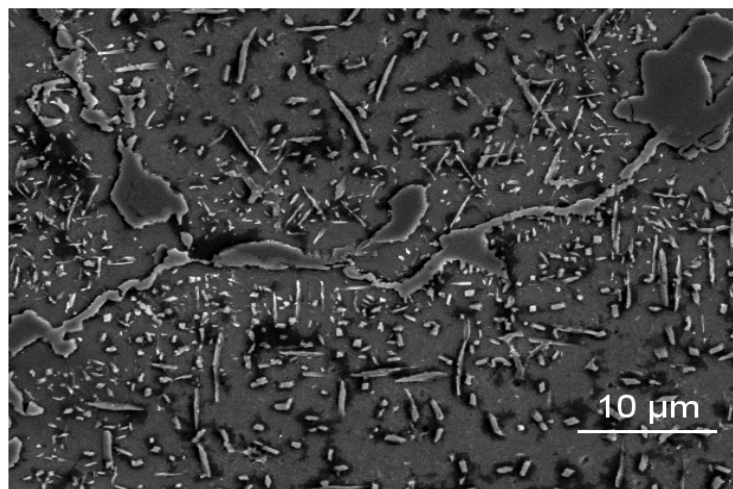


Figura 32 Microestructura de la aleación 35Cr-45Ni-0.5C envejecida a 750°C por 500 horas, 2500X, SEM con electrones secundarios, atacada con ácido oxálico.

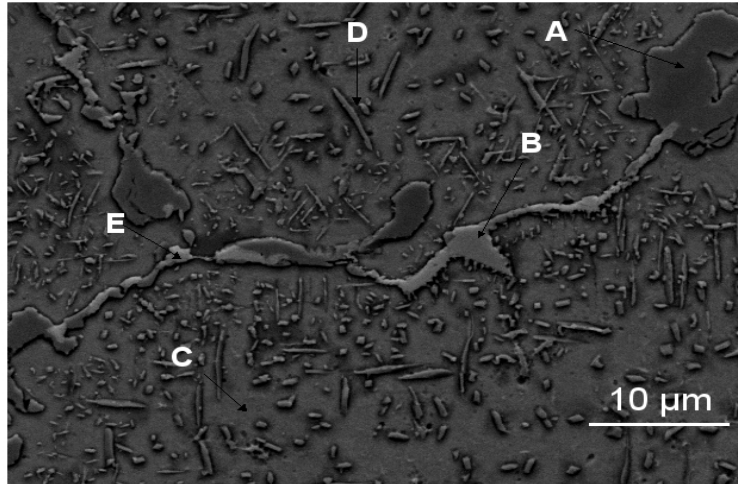


Figura 33 Microestructura de la aleación 35Cr-45Ni-0.5C envejecida a 750°C por 500 horas, 2500X, tomada en microscopio electrónico de barrido con electrones retrodispersados, atacada con ácido oxálico.

En las muestras con el tratamiento de envejecimiento de 1000 horas, las imágenes por microscopía electrónica (Figuras 34, 35 y 36), muestran que aumenta la precipitación secundaria y que los carburos primarios mixtos se ven con tonalidades bien definidas, lo que podría representar que los cambios en sus composiciones químicas han disminuido. Al observar la muestras, mediante la técnica de electrones retrodispersos (Figura 36), los carburos primarios señalados con la letra A (carburo oscuro) y B (carburo claro), se observan carburos primarios con composición mixta (carburos claros y oscuros en el mismo precipitado). Los carburos secundarios (globulares y alargados) se señalaron con las letras C y D.

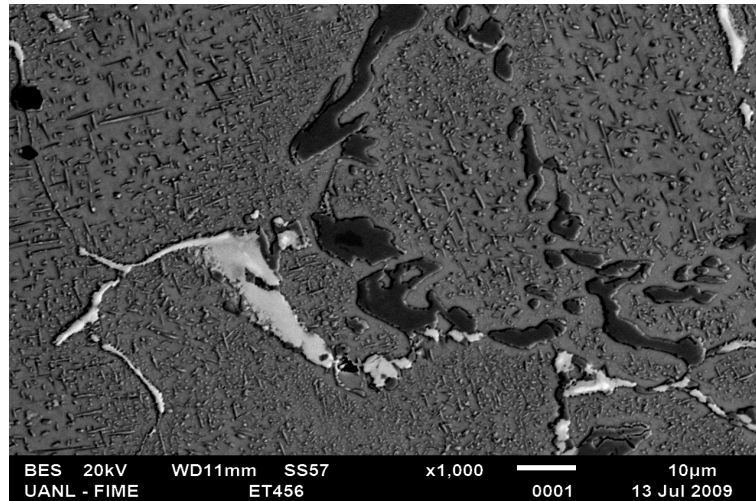


Figura 34 Microestructura de la aleación 35Cr-45Ni-0.5C envejecida a 750°C por 1000 horas, 1000X, tomada en microscopio electrónico de barrido con electrones retrodispersos, atacada con ácido oxálico.

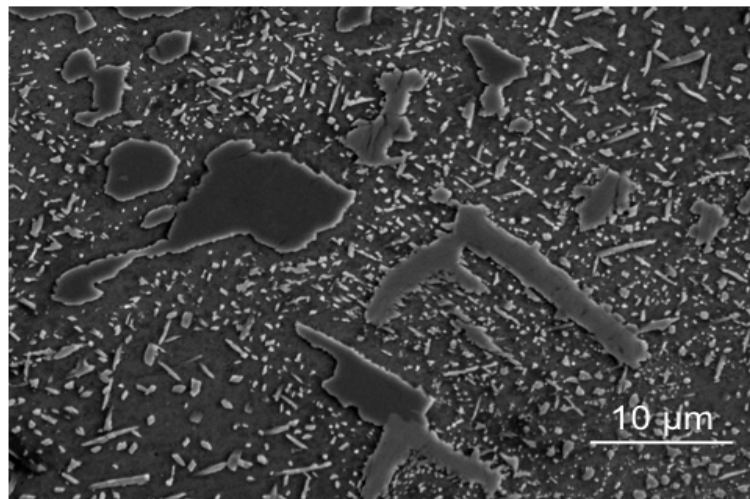


Figura 35 Microestructura de la aleación 35Cr-45Ni-0.5C envejecida a 750°C por 1000 horas, 2500X, tomada en microscopio electrónico de barrido con electrones secundarios, atacada con ácido oxálico.

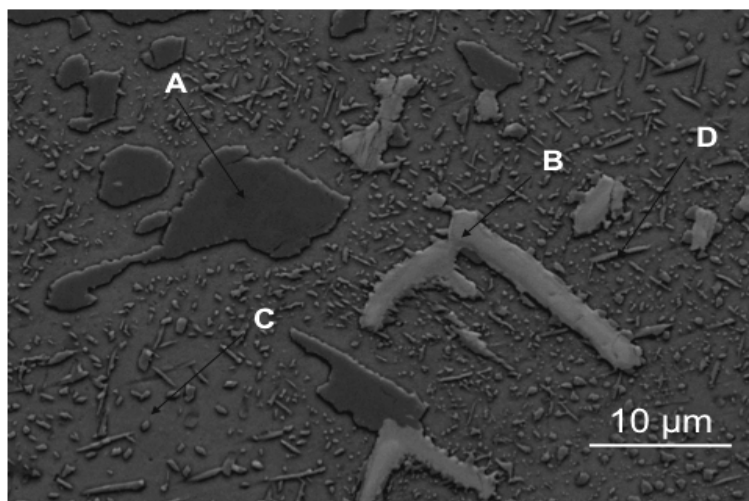


Figura 36 Microestructura de la aleación 35Cr-45Ni-0.5C envejecida a 750°C por 1000 horas, 2500X, tomada en microscopio electrónico de barrido con electrones retrodispersados, atacada con ácido oxálico.

En la Figura 37 se presenta la micrografía de la aleación 35Cr-45Ni-0.5C envejecida a 750°C por 1000 h tomada a 5000X, se puede apreciar que en las regiones cercanas a los carburos oscuros no presenta precipitación secundaria esto puede deberse a un empobrecimiento en cromo en la matriz, mientras que la precipitación secundaria ocurre en las zonas cercanas a los carburos claros.

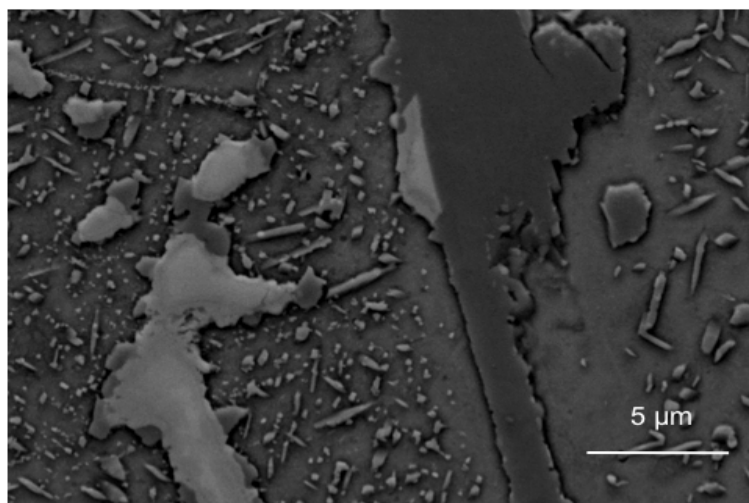


Figura 37 Microestructura de la aleación 35Cr-45Ni-0.5C envejecida a 750°C por 1000 horas, 5000X, tomada en microscopio electrónico de barrido con electrones retrodispersados, atacada con ácido oxálico.

4.1.3.2.1 Espectroscopia de Rayos X. La Figura 38 muestra el espectro obtenido de la matriz de la aleación 35Cr-45Ni-0.5C envejecida a 750°C por 500 horas, donde se observa que está compuesta de níquel, cromo y hierro, principalmente.

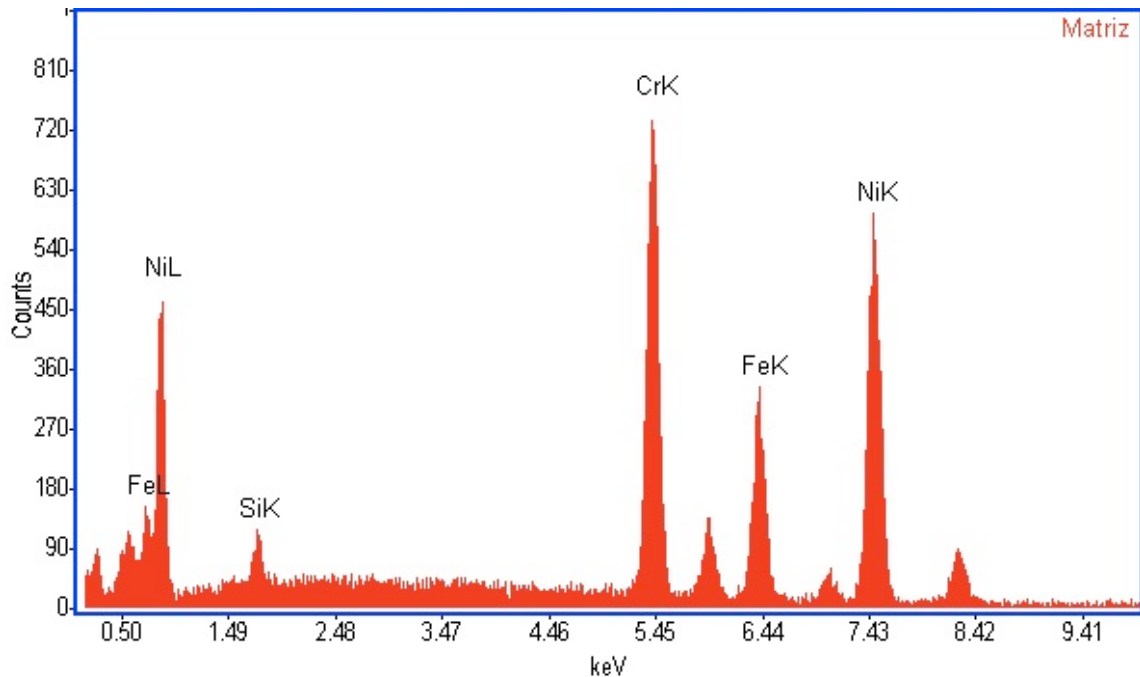


Figura 38 Espectro de la matriz de la aleación 35Cr-45Ni-0.5C, envejecida a 750°C por 500 horas.

La Figura 39 muestra los espectros de las fases claras primarias de la condición de envejecido a 750°C por 500 horas, donde se distinguen dos fases diferentes, una rica en niobio y titanio (Fase Clara I) y otra compuesta básicamente de niobio, níquel y silicio (Fase Clara II). Por su composición la Fase Clara II se espera que sea un compuesto intermetálico y la Fase Clara I un carburo.

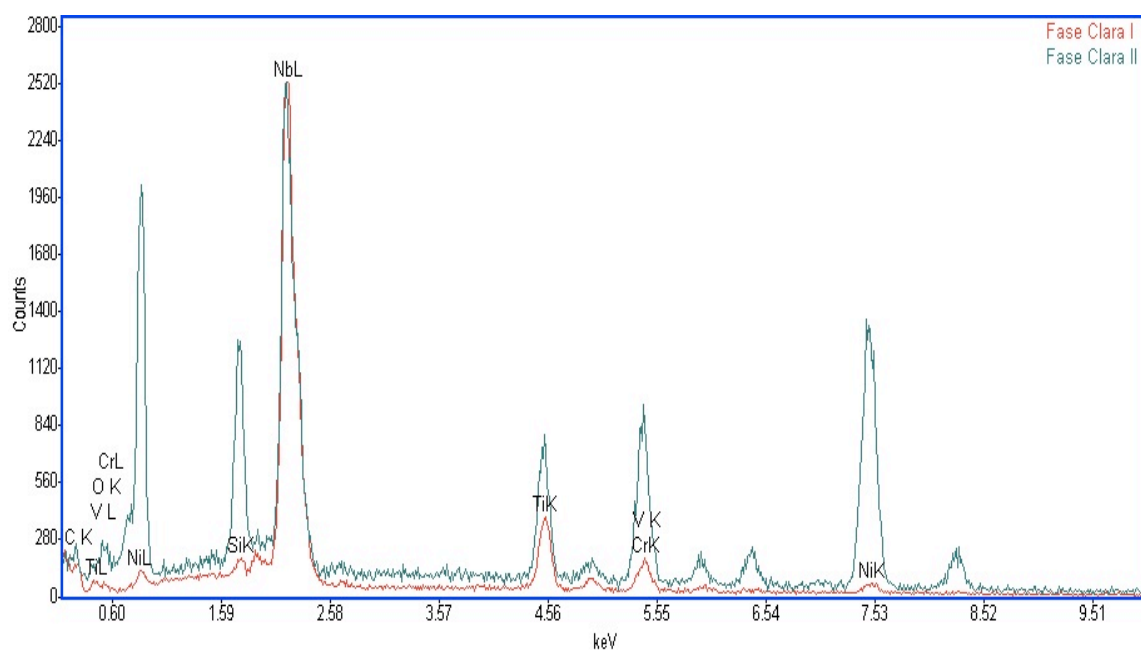


Figura 39 Espectro de las fases claras primarias de la aleación 35Cr-45Ni-0.5C envejecida a 750°C por 500 horas.

Para los carburos oscuros los espectros se muestran en la Figura 40, el elemento que conforma esencialmente a estos carburos es el cromo.

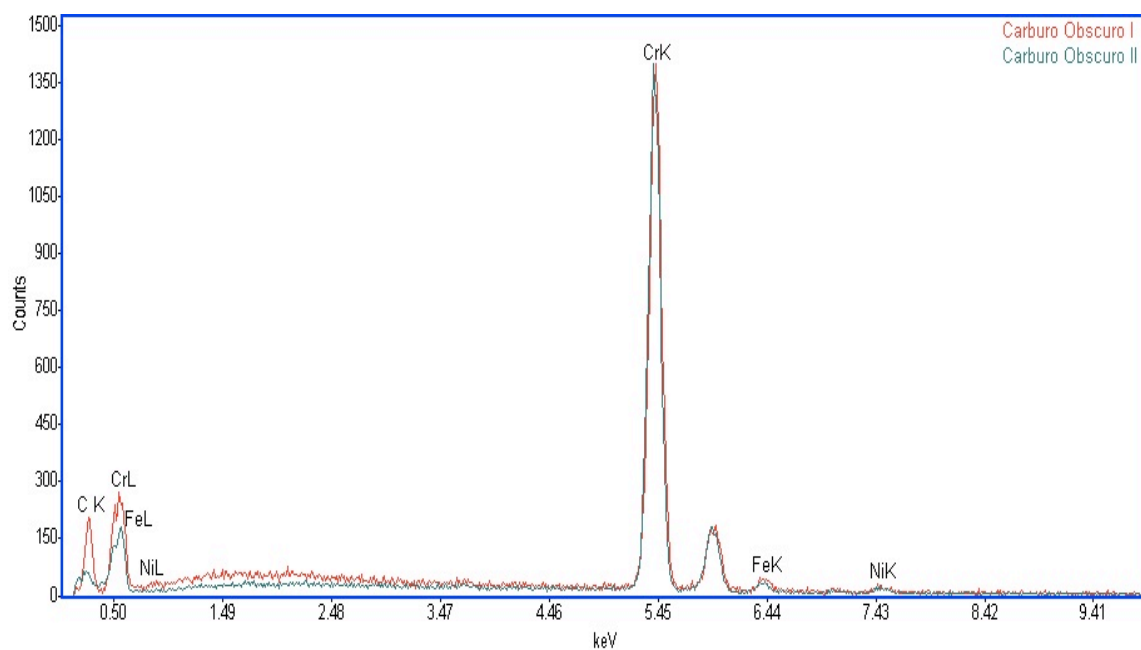


Figura 40 Espectro de los carburos oscuros de la aleación 35Cr-45Ni-0.5C, envejecida a 750°C por 500 horas.

Los espectros de los carburos secundarios globulares y alargados de la condición de envejecido a 750°C por 500 horas, se muestran en la Figura 41, donde se observa que están compuestos básicamente de cromo. El análisis puntual realizado muestra que su composición química cualitativa es la misma para los dos tipos de carburos secundarios globulares y alargados, la diferencia se manifiesta en su morfología.

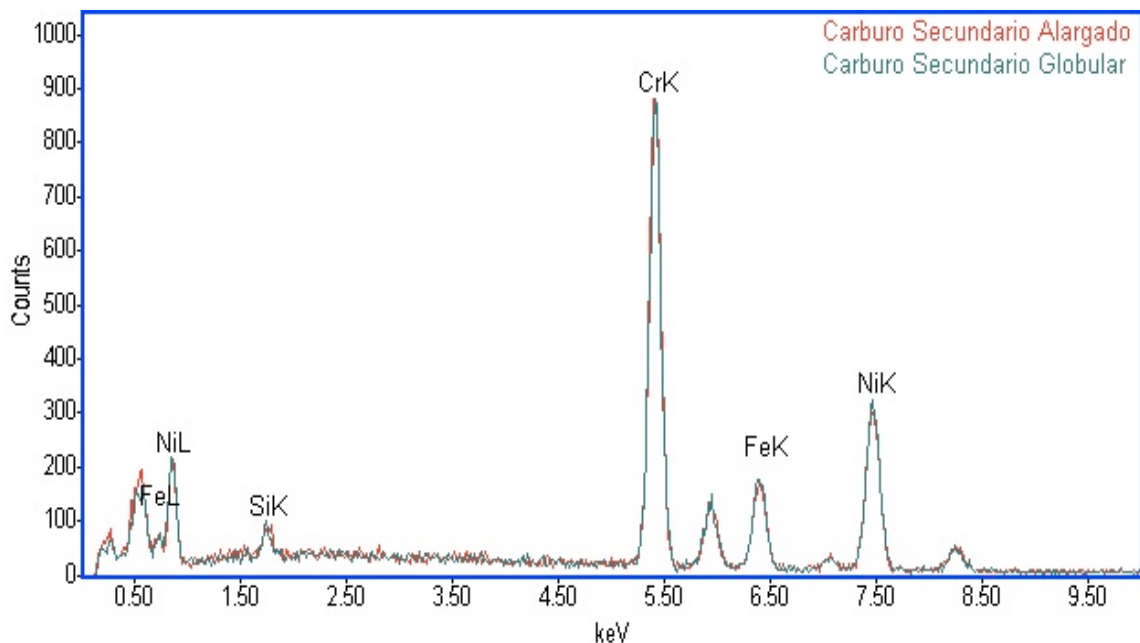


Figura 41 Espectros de los carburos secundarios globulares y alargados de la aleación 35Cr-45Ni-0.5C, envejecida a 750°C por 500 horas.

La Tabla X muestra los resultados del análisis semicuantitativo EDX de los carburos primarios presentes en la aleación 35Cr-45Ni-0.5C (ET45 MICRO) en su condición de envejecida a 750°C por 500 h. La presencia de fases diferentes a las encontradas en el metal base dan cuenta de la transformación de los carburos primarios que se puede observar en las imágenes obtenidas por microscopía electrónica.

TABLA X ANÁLISIS EDX DE LAS FASES EN LA ALEACIÓN 35Cr-45Ni-0.5C
ENVEJECIDA A 750°C POR 500 h.

Elementos (at%)	C	Fe	Ni	Cr	Si	Nb	Ti	Fases Probables
Carburos Obscuros I	33.62	1.11	1.43	63.82				M_7C_3
Carburos Obscuros II	22.63	7.58	23.31	42.41	2.81	0.87		$M_{23}C_6$
Fase Clara I	49.58		3.55	5.22	1.0	27.85	9.59	NbC
Fase Clara II	35.94	4.59	13.57	12.8	1.31	28.54	3.82	Nb_3Ni_2Si

El espectro obtenido de la matriz (condición de envejecido a 750°C por 1000 h), se muestra en la Figura 42 en donde se puede observar que está compuesta de cromo, níquel y hierro, principalmente.

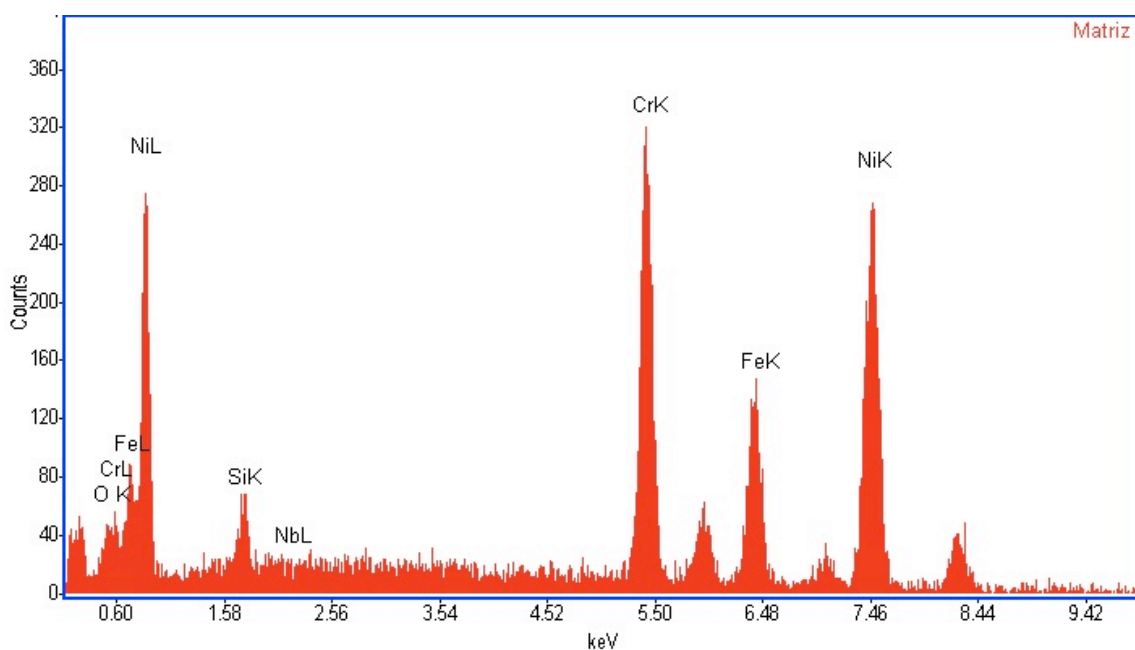


Figura 42 Espectro de la matriz de la aleación 35Cr-45Ni-0.5C, envejecida a 750°C por 1000 horas.

La Figura 43 muestra los espectros de las fases claras primarias de la condición de envejecido a 750°C por 1000 horas, donde se distinguen dos fases claras diferentes, una rica en niobio y titanio (Fase Clara I) y otra compuesta básicamente de niobio, níquel y silicio (Fase Clara II). Los espectros de las fases claras primarias obtenidos en 500 y 1000 h son similares.

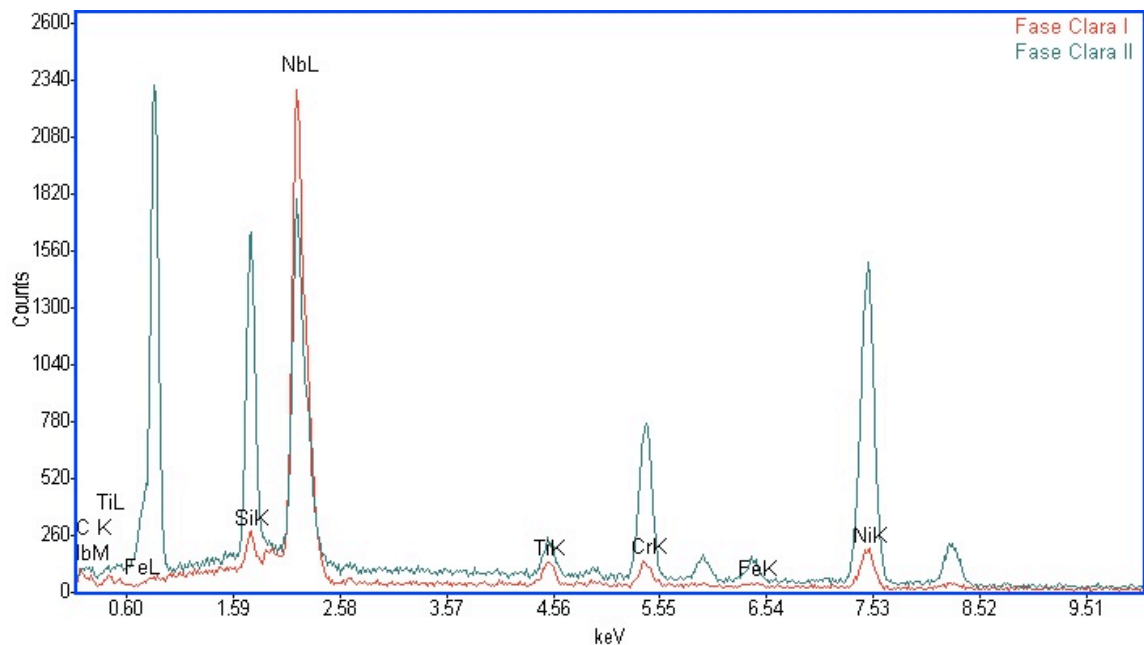


Figura 43 Espectro obtenido de las fases claras de la aleación 35Cr-45Ni-0.5C, envejecida a 750°C durante 1000 horas.

En la Figura 44 se observa el espectro obtenido de los carburos oscuros en la condición de envejecido a 750°C durante 1000 horas, en donde el elemento que conforma esencialmente a estos carburos es el cromo.

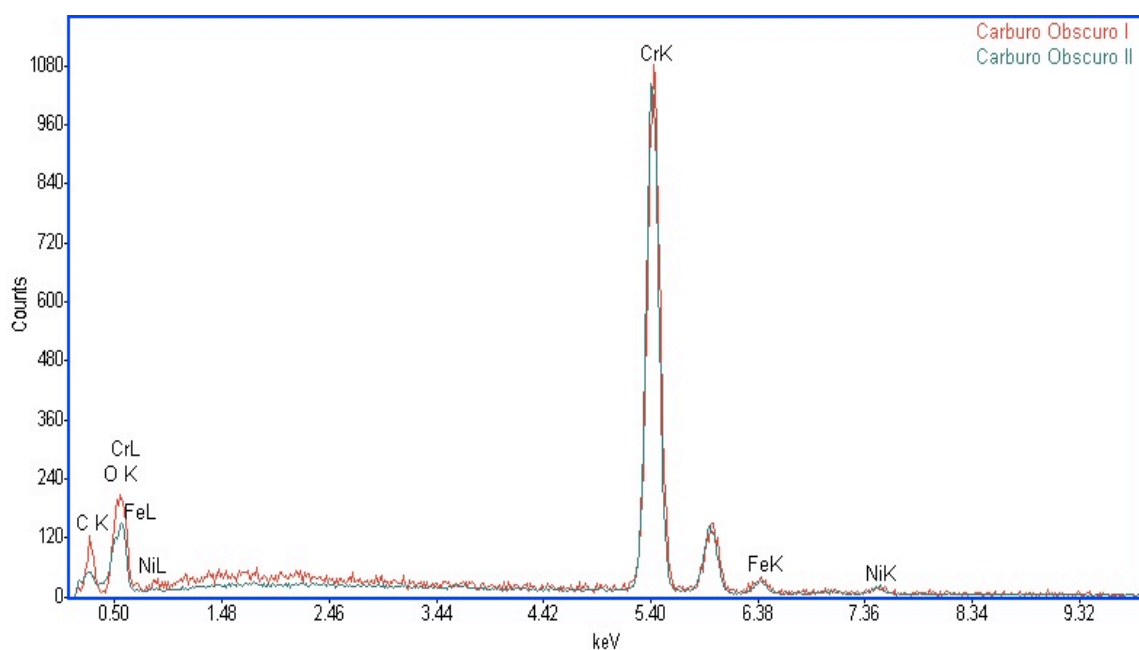


Figura 44 Espectro de los carburos primarios oscuros de la aleación 35Cr-45Ni-0.5C, envejecida a 750°C por 1000 horas.

En la Figura 45 se presentan los espectros de los carburos secundarios globulares y alargados de la condición de envejecido a 750°C por 1000 h, donde se muestran que están compuestos básicamente de cromo.

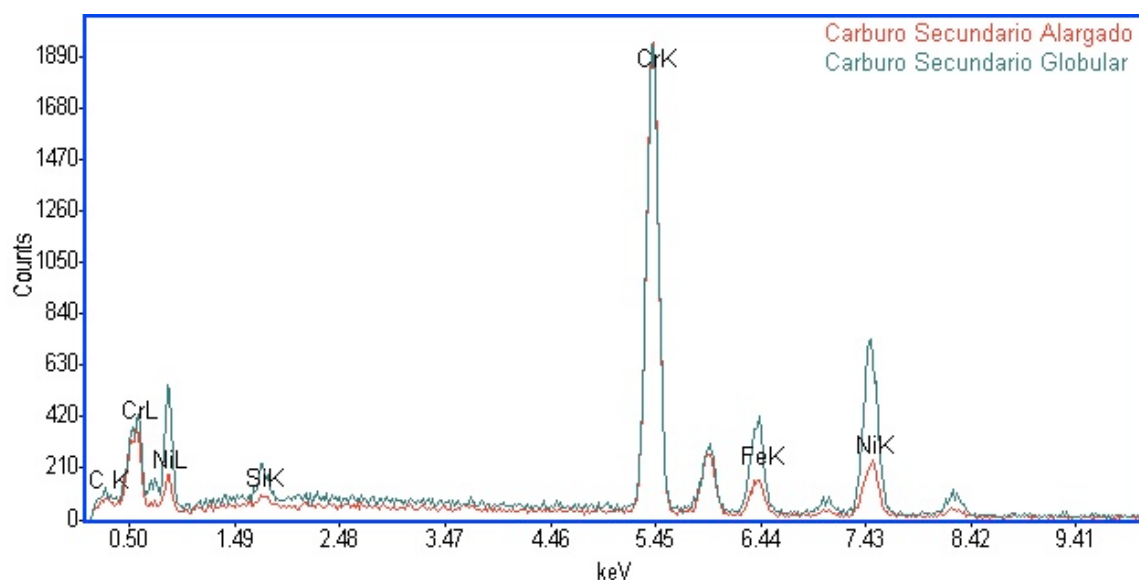


Figura 45 Espectros de los carburos secundarios globulares y alargados de las muestras de la aleación 35Cr-45Ni-0.5C, envejecida a 750°C durante 1000 horas.

La Tabla XI, muestra los resultados del análisis semicuantitativo EDX de los carburos primarios presentes en la aleación 35Cr-45Ni-0.5C (ET45 MICRO) en su condición de envejecida a 750°C por 1000 h. Las Tablas X y XI, muestran diferencias en los porcentajes de los elementos presentes en la composición química de las fases, lo que se puede interpretar como que las fases primarias siguen transformando después del envejecido por 500 h.

**TABLA XI ANÁLISIS EDX DE LAS FASES EN LA ALEACIÓN 35Cr-45Ni-0.5C
ENVEJECIDA A 750°C POR 1000 h.**

Elementos (at%)	C	Fe	Ni	Cr	Si	Nb	Ti	Fases Probables
Carburo Obscuro I	30.78	2.15	2.78	58.36				M_7C_3
Carburo Obscuro II	25.76	1.92	1.72	56.78				$M_{23}C_6$
Fase Clara I	41.61	1.12	8.9	4.87	3.83	35.15	4.5	NbC
Fase Clara II	38.33	1.53	27.11	6.68	12.46	9.58	1.37	Nb_3Ni_2Si

4.1.3.3 Difracción de Rayos X.

El difractograma obtenido (Figura 46) de la aleación 35Cr-45Ni-0.5C envejecida a 750°C por 500 h, muestra la presencia de carburos de cromo $Cr_{23}C_6$, Fe γ y la fase Nb_3Ni_2Si (en la gráfica aparecen identificados los picos correspondientes con la letra b). Este primer análisis no identificó todas las fases presentes en la aleación. Para tratar de determinar otras fases presentes se hizo un segundo análisis.

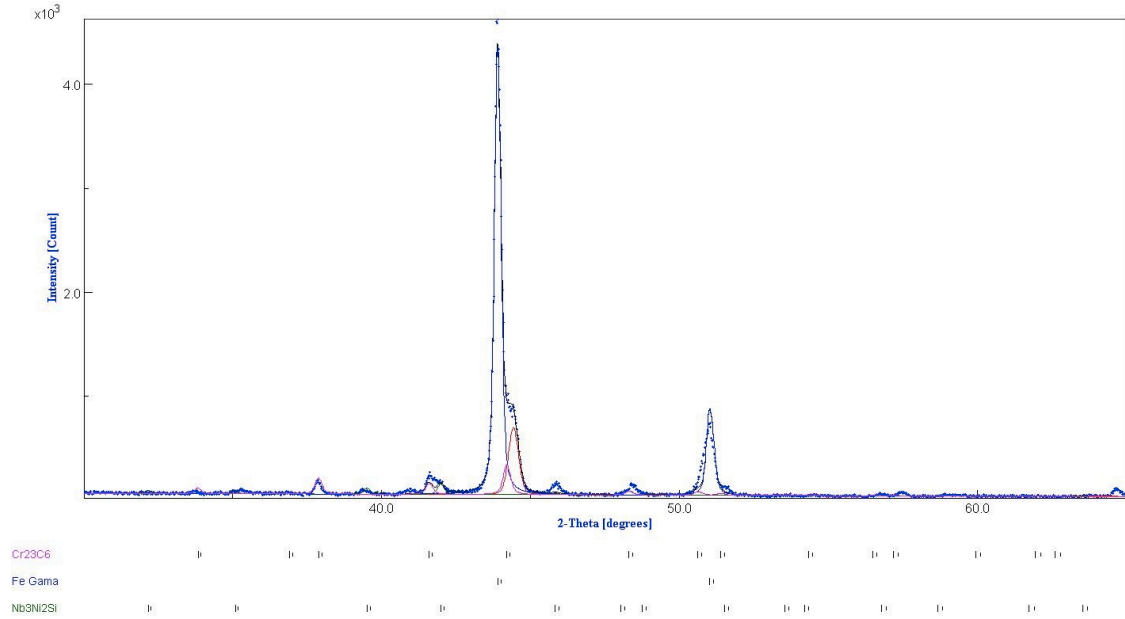


Figura 46 Espectro 1 de difracción de rayos X de la aleación 35Cr-45Ni-0.5C, envejecida a 750°C por 500 h.

El difractograma mostrado en la Figura 47, corresponde a la aleación 35Cr-45Ni-0.5C envejecida a 750°C por 500 h, indica la presencia de carburos de cromo Cr_7C_3 y Cr_{23}C_6 , de niobio NbC y el intermetálico $\text{Nb}_3\text{Ni}_2\text{Si}$. Para discriminar cuales fases corresponden a fases primarias o a carburos secundarios es necesario analizar en su conjunto toda la información disponible y no sólo los difractogramas.

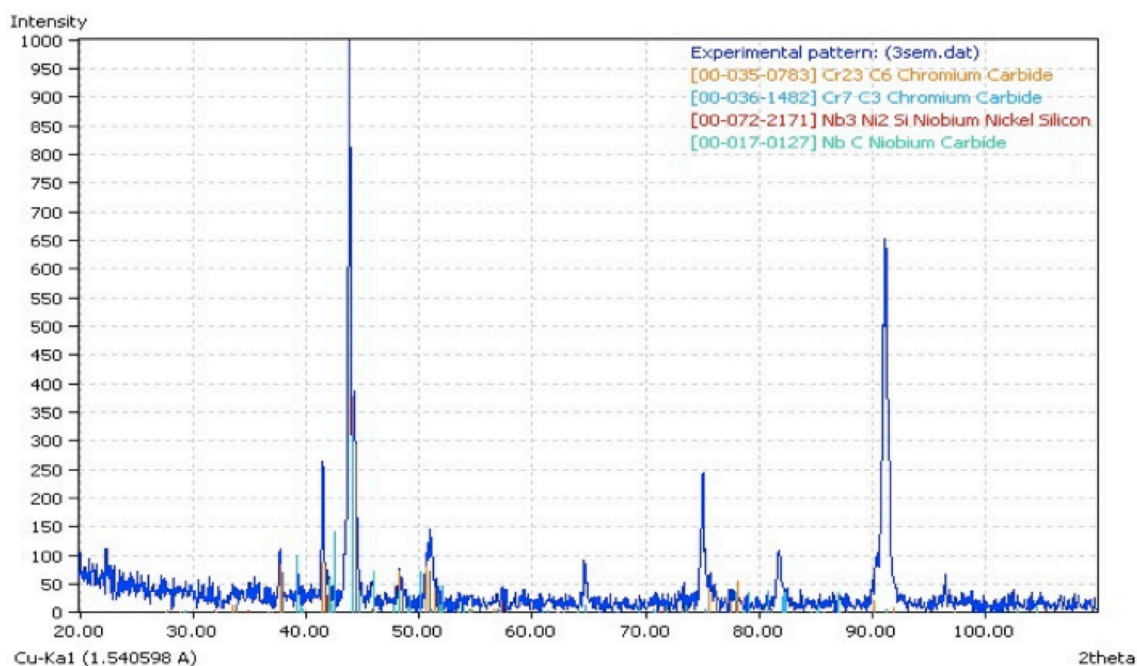


Figura 47 Espectro 2 de difracción de rayos X de la aleación 35Cr-45Ni-0.5C, envejecida a 750°C por 500 h.

Para la fase Cr_{23}C_6 , mediante ésta técnica, fue posible identificar la estructura cristalina como FCC, con un parámetro de red de 1.075 nm. Los cuales son consistentes con los valores de 1.06-1.11 nm reportados en la literatura [22, 29, 30, 35, 47].

La estructura cristalina de la fase $\text{Nb}_3\text{Ni}_2\text{Si}$ fue identificada como FCC, con un parámetro de red de 1.13 nm; Cabe mencionar que estructuras similares se ha identificado con nombres diferentes, como Fase- η [31, 39] o Fase-G [11, 22, 27, 29, 30, 32, 35, 36]. La Fase-G es referida con una estequiometría $\text{Nb}_3\text{Ni}_2\text{Si}$ [11] o $\text{Nb}_6\text{Ni}_{16}\text{Si}_7$ [18, 22, 27, 29, 30, 32, 35], su estructura cristalina ha sido reportada como cúbica [11] o FCC [18, 22, 29, 30, 32, 35], el parámetro de red se ha reportado entre los valores 1.11 a 1.12 nm [18, 22, 29, 30, 32, 35]. En la Tabla XII se resume la información relacionada con ésta fase.

TABLA XII DATOS RELACIONADOS CON LAS FASES- η Y FASE-G.

Fase	Estequiometría	Parámetro de red (nm)	Autor	Estructura	Aleación
-	Nb_3Ni_2Si	1.13	Este trabajo	FCC	35Cr-45Ni-0.5C-0.8Nb- 0.1Ti-1.8Si
η	Nb_3Ni_2Si	-	Shinozaki et al. [31]	-	26Cr-35Ni-0.45C-1.26Nb-0.42Mo-0.6W
G	Nb_3Ni_2Si	1.065	Barbabela et al. [11]	Cubic	25Cr-20Ni-0.4C-1.5Nb 25Cr-20Ni-0.4C
G	$Nb_6Ni_{16}Si_7$	1.11 - 1.12	Molina [22]	FCC	25Cr-35Ni-0.4C-1Nb-2S
G	$Nb_6Ni_{16}Si_7$	1.12	Powell et al. [30]	FCC	20Cr-25Ni-0.03C-0.68Nb-0.6Si
G	$(Nb,Ti)_6Ni_{16}Si_7$	1.12	Piekarski [27, 29]	-	18Cr-30Ni-0.03C-1.75Nb-0.83Ti 18Cr-30Ni-0.03C-1Ti 18Cr-30Ni-0.03C-1.75Nb-0.05Ti
G	$Ni_{16}Nb_6Si_7$	1.12	Almeida et al. [18, 32]	FCC	25Cr-35Ni-0.43C-1.34Nb 25Cr-35Ni-0.41C-0.78Nb-0.04Ti

El difractograma obtenido (Figura 48) de la aleación 35Cr-45Ni-0.5C envejecida a 750°C por 1000 h, muestra la presencia de carburos de cromo $Cr_{23}C_6$, Fe γ y la fase Nb_3Ni_2Si , las cuales también fueron identificadas en las muestras envejecidas 500 h.

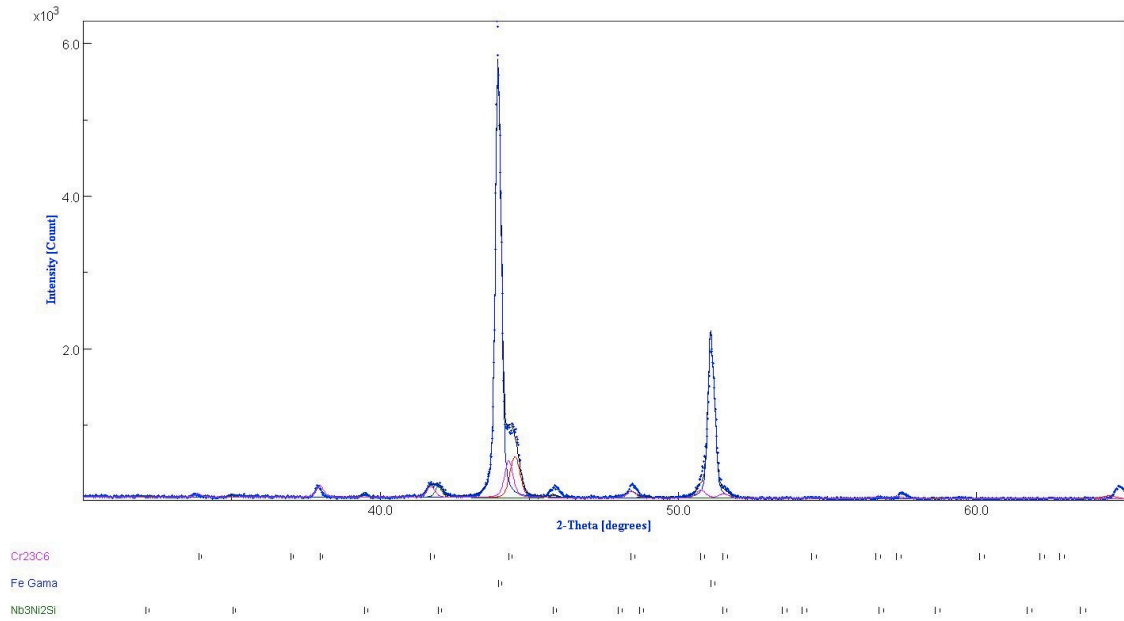


Figura 48 Espectro 1 de difracción de rayos X de la aleación 35Cr-45Ni-0.5C envejecida a 750°C por 1000 h.

En la Figura 49 que corresponde al difractograma de la aleación 35Cr-45Ni-0.5C en su condición de envejecida 1000 h, se observa la presencia de los carburos Fe_7C_3 , Cr_{23}C_6 , NbC y el intermetálico $\text{Nb}_3\text{Ni}_2\text{Si}$.

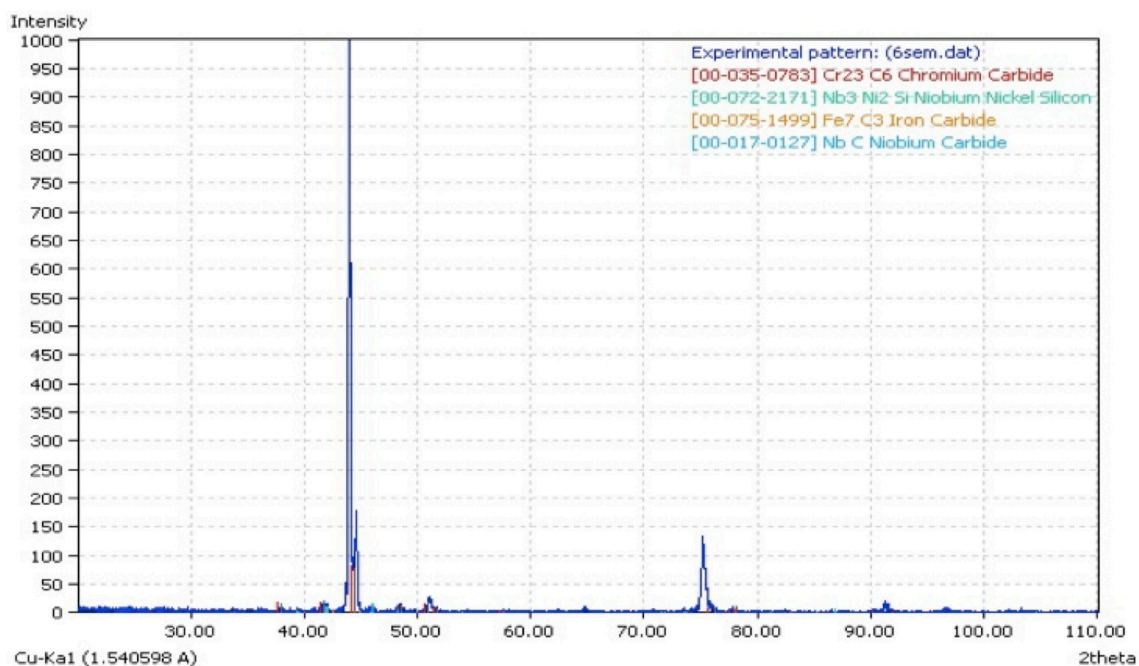


Figura 49 Espectro 2 de difracción de rayos X de la aleación 35Cr-45Ni-0.5C, envejecida a 750°C por 1000 h.

4.1.3.4 Caracterización de las Propiedades Mecánicas.

Las propiedades mecánicas obtenidas de las muestras envejecidas a 750°C por 1000 horas de la aleación 35Cr-45Ni-0.5C (ET45 MICRO) se reportan en la Tabla XIII.

TABLA XIII PROPIEDADES MECÁNICAS DE LA ALEACIÓN 35Cr-45Ni-0.5C ENVEJECIDA

ACERO	Resistencia a la Tensión (MPa)	% de Elongación en 50.8mm	Dureza (HV)
35Cr-45Ni-0.5C ET45 MICRO Envejecido a 750°C 1000h	592.46	1.95	272

El principal efecto del envejecimiento y el cambio en la microestructura es la reducción de la ductilidad y el aumento en la dureza. Estos resultados

coinciden con los obtenidos en materiales similares [7, 10, 19, 22, 26, 48, 49]. La pérdida de la ductilidad es importante cuando este tipo de aleaciones tienen que ser reparadas por soldadura, ya que el bajo valor de la ductilidad no permitirá la reparación sin un tratamiento térmico de recocido adecuado [20, 21, 26]. Se ha reportado que los aceros resistentes al calor son muy sensibles a la formación grietas por soldadura, las cuales se forman en las zonas frágiles creadas por carburos primarios [24, 25, 50]. En la literatura [31] se menciona el efecto perjudicial de la Fase- η , que se afirma es más propensa a agrietarse y actúa como punto de nucleación de grietas que se propagan a través de los carburos $M_{23}C_6$ en la soldadura de aceros envejecidos. La interfase entre la matriz y el Fase-G se ha identificado como sitio preferencial para la nucleación de grietas debido a la termofluencia [18, 32].

4.1.3.4.1 Fractografía. En la Figura 50 se muestra la fractografía de la aleación 35Cr-45Ni-0.5C, envejecida a 750°C por 1000 h. La superficie de fractura de la muestra ensayada bajo tensión revela facetas de clivaje típicas de un modo de fractura frágil, sin deformación plástica previa a la fractura, indicando que la matriz austenítica ha perdido su capacidad de deformarse plásticamente.

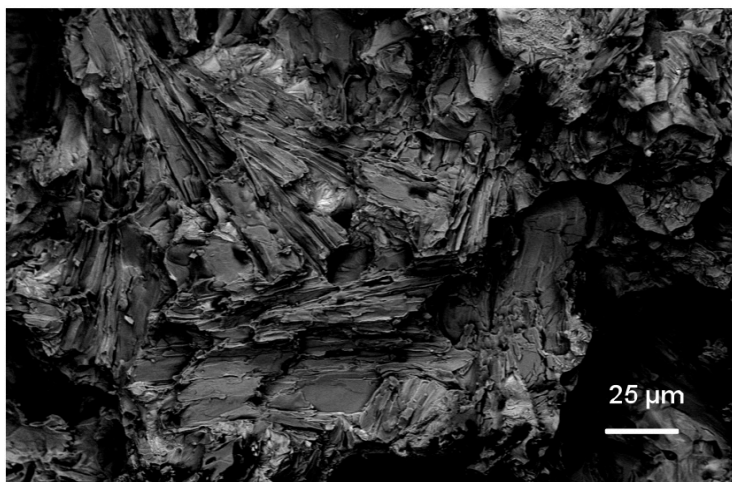


Figura 50 SEM con electrones retrodispersos, fractografía de la aleación 35Cr-45Ni-0.5C, envejecida a 750°C por 1000 h, 500X.

4.1.4 Evolución Microestructural de la Aleación 35Cr-45Ni-0.5C Envejecida.

Del análisis previo se puede mencionar que los principales cambios en la microestructura de la aleación durante el envejecido fueron a) la precipitación de carburos secundarios la cual afectó la composición química de la matriz austenítica, b) la transformación de los carburos primarios. A continuación se analizan con detalles estos cambios.

4.1.4.1 Precipitación de Carburos Secundarios.

Los análisis EDX en los carburos secundarios globulares y alargados correspondientes a la aleación envejecida a 750°C por 500 y 1000 h, mostrados en las Figuras 41 y 45 indican que estos carburos son ricos en cromo. La difracción de rayos X identifica los carburos de cromo como Cr_7C_3 y Cr_{23}C_6 . Además se observa que los carburos secundarios tienen la tendencia a crecer a lo largo de las direcciones bien definidas, ver Figuras 33 y 36. Los ángulos entre los diferentes carburos alargados se midieron y se encontró que crecen siguiendo una inclinación de 60 o 90° entre sí, indicando que las partículas crecen siguiendo direcciones $\langle 110 \rangle$ (se puede deducir por medios cristalográficos que dos diferentes direcciones $[110]$ se inclinan ya sea 60 o 90° uno con respecto al otro). Una de las características de los sistemas cúbicos es que los planos y las direcciones normales entre sí tienen el mismo índice, por lo que, se puede deducir que las partículas creciendo son del tipo Cr_{23}C_6 , ya que estos carburos nuclean y crecen en los planos $\{110\}$ [51].

4.1.4.2 Cambios en la Composición de la Matriz.

Se llevaron a cabo una serie de análisis de la composición química semicuantitativa (EDX) en la matriz para evaluar los cambios en su composición en función del tiempo de envejecimiento, esto se hizo mediante el promedio de tres lecturas EDX en diferentes zonas de la matriz.

En la Figura 51 se graficaron los valores del níquel, cromo y hierro en la matriz en función del tiempo de envejecido, la cantidad de hierro no cambia con el envejecimiento, pero si las cantidades de níquel y cromo. El cambio en el contenido de níquel en la matriz sólo se detecta en la muestra que se envejece por tiempo más largo, mientras que el agotamiento de cromo se observó después de envejecido a 500 y 1000 h.

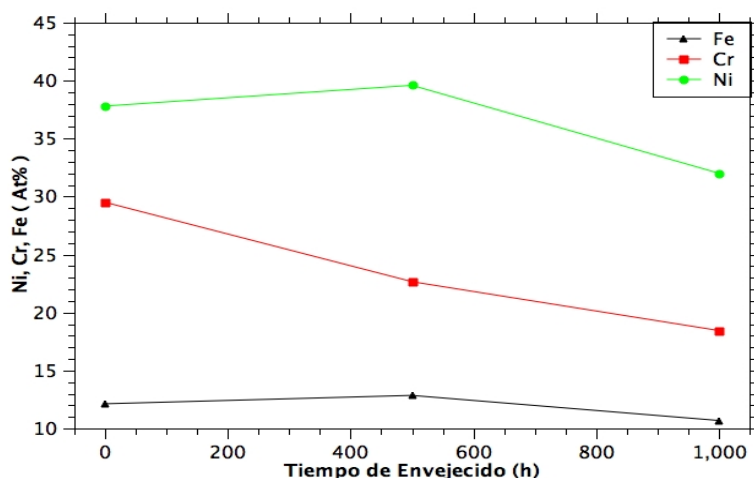


Figura 51 Cambios en los contenidos de Ni, Cr y Fe en la matriz austenítica, porcentajes obtenidos del análisis EDX, como una función del tiempo de envejecido.

4.1.4.3 Cambios en la Red de Carburos Primarios.

En la aleación 35Cr-45Ni-0.5C (ET45 MICRO) en su condición de metal base, los carburos primarios claros se identificaron como ricos en niobio, por espectroscopía de rayos X y por difracción de rayos X como NbC.

En la aleación en su condición de envejecido a 750°C por 500 y 1000 h, por espectroscopía de rayos X, se observan dos fases claras primarias. La Fase Clara I rica en niobio y La Fase Clara II rica en niobio, níquel y silicio, observadas en los espectros de la Figura 39 y 43. Por otro lado en las Tablas X y XI se muestra la composición química semicuantitativa, en la cuales las fases NbC y Nb₃Ni₂Si aparecen como fases probables. Por último difracción de rayos X identifica las fases NbC y Nb₃Ni₂Si.

El análisis anterior permite afirmar que los carburos primarios claros NbC se transforman en la fase clara primaria Nb₃Ni₂Si (intermetálica) como resultado del envejecido, dicha transformación no es completa ya que a 500 h y 1000 h de envejecido se encontró el carburo NbC. Estudios en aleaciones similares han reportado la transformación del carburo NbC a un siliciuro referido como fase-G [11, 22, 25, 30, 31, 33-35].

En la Figura 52 se muestra que la cantidad de niobio de las fases claras primarias disminuye a medida que aumenta el contenido de silicio y níquel en función del tiempo de envejecimiento, lo que se puede tomar como evidencia de la formación de un siliciuro partir de un carburo. Se ha sugerido que el carbono liberado en esta transformación entra en solución en la matriz, produciendo un aumento local de soluto que promueve la precipitación de M₂₃C₆ [12, 22, 30, 39]; lo cual está en acuerdo con la identificación de los carburos secundarios como M₂₃C₆ y su alta densidad cercana a las partículas claras, Figura 37.

Se ha reportado de que el silicio juega un papel importante, ya que estimula la transformación de los carburos NbC a Fase-G [13, 25, 30, 38] y también que el titanio inhibe la formación de la Fase-G [32]. La aleación 35Cr-45Ni-0.5C (ET45 MICRO) contiene un 1.6% de Si y 0.1% de Ti.

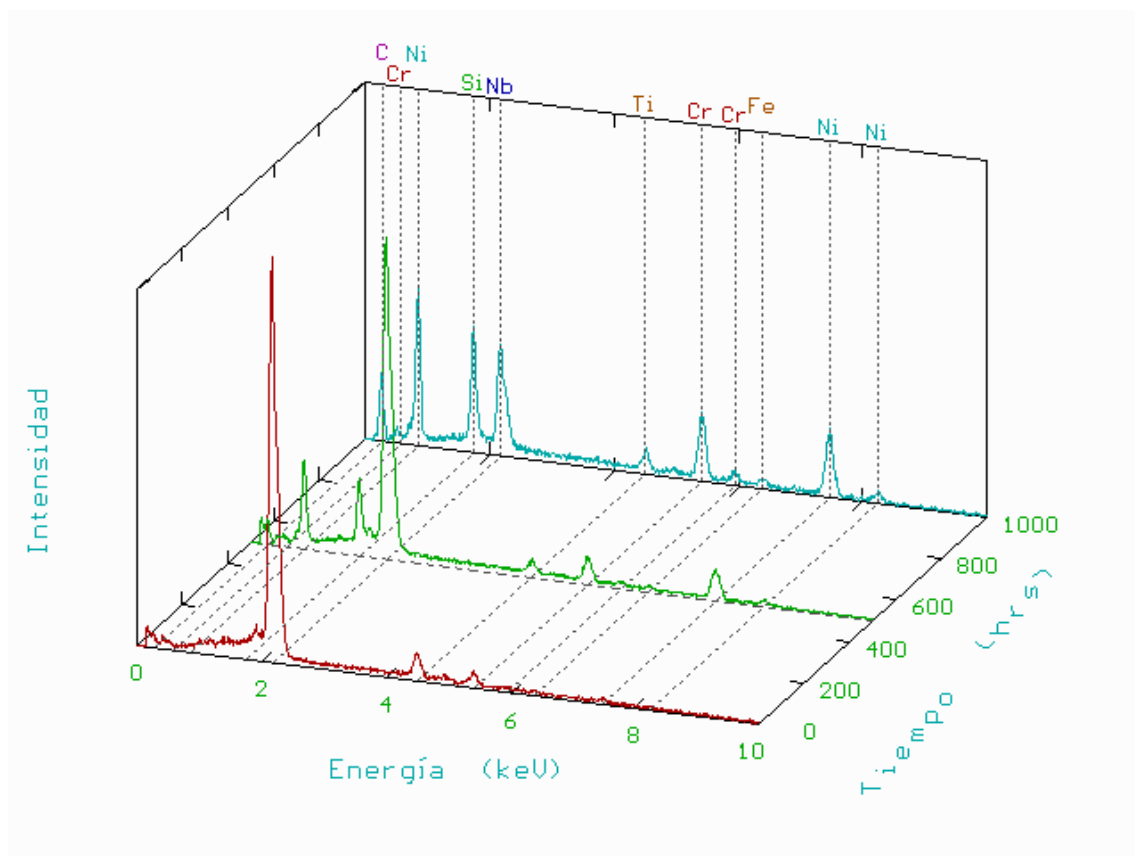


Figura 52 Espectros obtenidos del análisis puntual de las fases claras primarias en función del tiempo de envejecido a 750°C.

En la aleación 35Cr-45Ni-0.5C (ET45 MICRO) en su condición de metal base, los carburos primarios oscuros se identificaron como ricos en cromo, por espectroscopía de rayos X y por difracción de rayos X como Cr_7C_3 .

En la aleación en su condición de envejecida a 750°C por 500 y 1000 h, por espectroscopía de rayos X, se observan dos carburos oscuros primarios. Los Carburos Oscuros I y II, donde no se distingue gran diferencia en las fases, dado que ambas son ricas en cromo (ver espectros de la Figura 40 y 44).

Por otro lado, en el análisis EDX de las Tablas X y XI, se distinguen claramente dos composiciones diferentes en los carburos oscuros, una con contenido de carbono de alrededor del 30%, que corresponde al carburo M_7C_3 y

otra con un contenido de carbono de alrededor del 20%, que corresponde al carburo $M_{23}C_6$, apareciendo como fases probables.

En análisis de difracción de rayos X, los carburos oscuros primarios, pueden corresponder a las fases Cr_7C_3 , Fe_7C_3 , $Cr_{23}C_6$ identificadas. Debido a su contenido de cromo y hierro se observan en las imágenes SEM con una tonalidad gris oscura similar, debido a que su número atómico es muy cercano (24 y 26 respectivamente).

Por la anterior se puede afirmar que los carburos oscuros se encuentran en transformación de carburos M_7C_3 , presentes en el metal base, a carburos $M_{23}C_6$, presentes a 500 h y 1000 h de envejecido. Dicha transformación de los carburos oscuros primarios no es completa ya que a 500 y 1000 h de envejecido se sigue identificando la presencia del carburo M_7C_3 . La transformación de M_7C_3 a $M_{23}C_6$ es consistente con los resultados en diferentes trabajos en aleaciones similares [8, 13, 25, 31, 40, 41].

Los espectros de los carburos oscuros primarios Figura 53, muestran que aumenta la cantidad de cromo, mientras que la de carbono disminuye con el tiempo de envejecido, lo que sugiere también que la transformación de M_7C_3 a $M_{23}C_6$ se lleva a cabo.

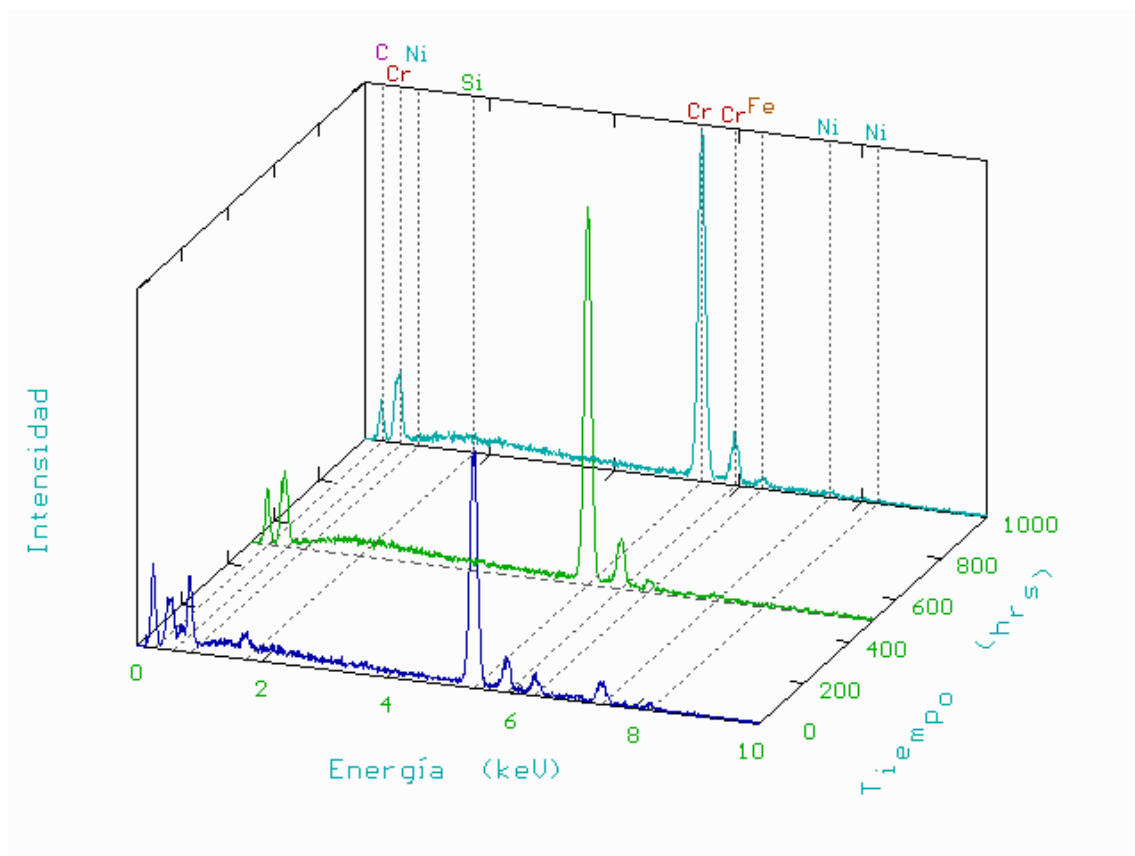


Figura 53 Espectros obtenidos del análisis puntual de los carburos primarios oscuros en función del tiempo de envejecido a 750°C.

4.1.4.4 Análisis de Difracción de Rayos X.

En la Figura 54 se resumen los espectros de difracción obtenidos de las muestras analizadas, donde en cada uno se señalan los picos correspondientes a las fases identificadas.

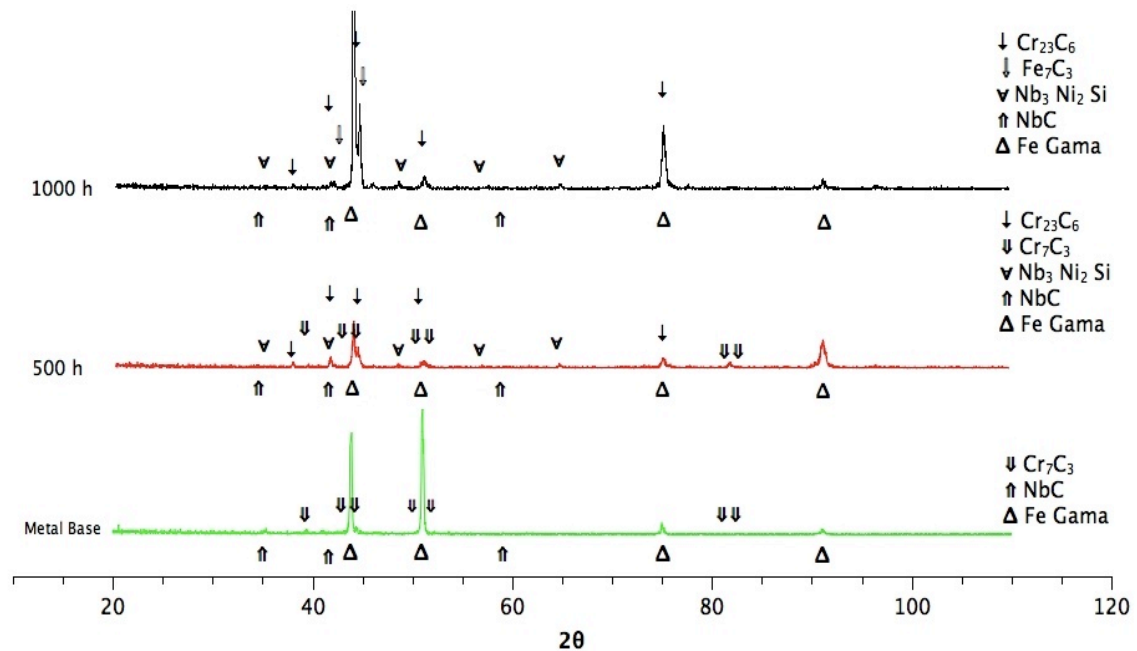


Figura 54 Picos de difracción de rayos X para valores de 2θ entre 0 y 120° de la aleación 35Cr-45Ni-0.5C, metal base y envejecida a 750°C por 500 y 1000 h.

La información de la Figura 54 apoya la tesis de que los carburos primarios encontrados en el metal base se transforman conforme aumenta el tiempo de envejecido y de que además la transformación no es completa ya que los carburos primarios identificados en la condición de metal base NbC y M_7C_3 , se identifican también a 500 y 1000 h de envejecido.

4.1.5 Efecto del Envejecimiento Sobre las Propiedades Mecánicas

La resistencia a la tensión y el efecto sobre la ductilidad resultantes del envejecimiento se muestran en la gráfica de la Figura 55. Durante el envejecimiento a 750°C por 1000 horas, la resistencia a la tensión se incrementa en un 20%, mientras que la ductilidad expresada en % de elongación, se reduce en un 70%. Estos resultados coinciden con los obtenidos en aleaciones similares [7, 19, 22, 23, 49].

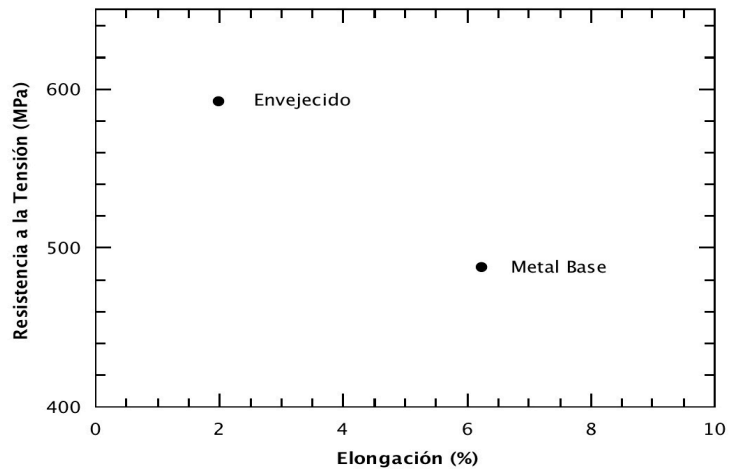


Figura 55 Efecto del Envejecimiento sobre la resistencia a la tensión y a ductilidad.

En la Figura 56 se muestra el efecto del envejecido, como un aumento de consideración en la dureza (aproximadamente del 50%).

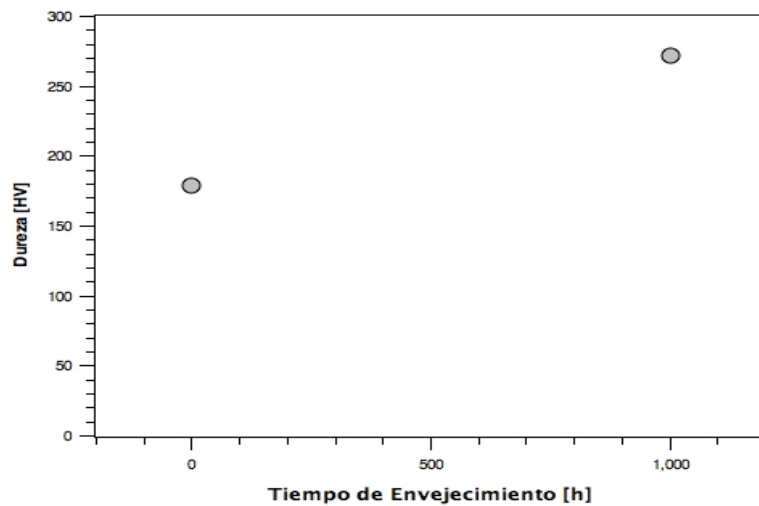


Figura 56 Dureza de las muestras de la aleación 35Cr-45Ni-0.5C, en su condición de metal base y envejecida a 750°C por 1000 h.

La Figura 57 muestra el incremento en la microdureza de las muestras envejecidas como una función del tiempo. Estos datos pueden ser tomados como una evidencia de que en las primeras horas del envejecido ocurre una cantidad considerable de precipitación secundaria [19], ya se incrementa el valor de la microdureza en alrededor de 50 HVN.

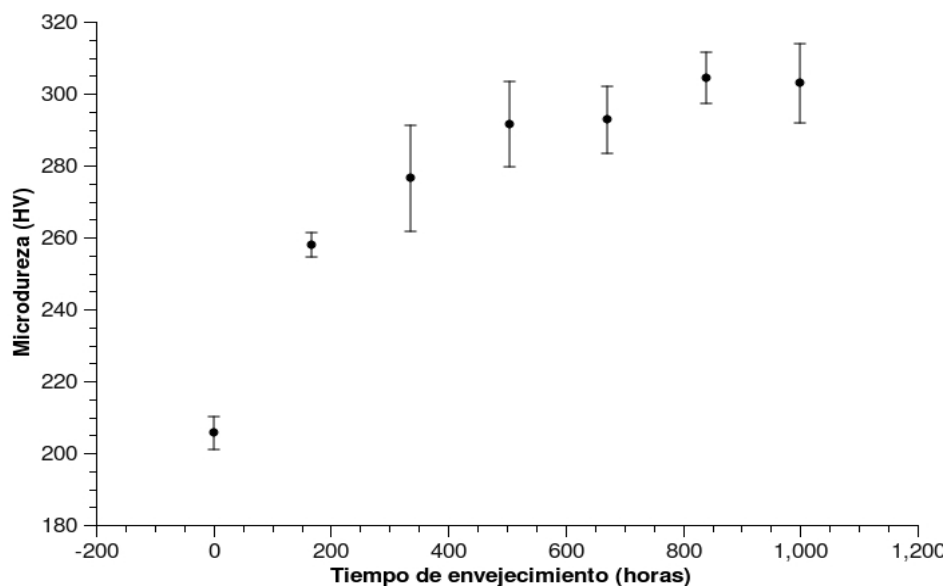


Figura 57 Variación de la microdureza (HV) de la aleación 35Cr-45Ni-0.5C, en función del tiempo de envejecimiento.

4.2 Resultados y Discusión de la Aleación 35Cr-45Ni-0.1C (MORE40X).

La Aleación 35Cr-45Ni-0.1C resistente al calor analizada en este trabajo provino de un tramo de tubo de 1.5 m de largo con un diámetro interior de 85.72 mm y 22 mm de espesor de pared, obtenido por fundición centrífuga y maquinado en la superficie interior, manufacturado por la empresa Duraloy [52].

4.2.1 Análisis Químico Elemental.

La composición química proporcionada por el fabricante [52], se muestra en la Tabla XIV.

TABLA XIV COMPOSICIÓN QUÍMICA

C	Si	Mn	Cr	Ni	P	S	Nb	Ti
0.12	1.45	0.91	33.93	44.59	0.019	0.008	1.12	-

Con la intención de comprobar la composición química de la aleación 35Cr-45Ni-0.1C investigada, se realizó un análisis químico [44], los resultados se muestran en la Tabla XV.

TABLA XV COMPOSICIÓN QUÍMICA EXPERIMENTAL.

C	Si	Mn	Cr	Ni	P	S	Nb	Ti
0.15	1.53	1.03	34.02	45.09	0.02	0.01	1.31	0.08

La composición química reportada por el fabricante y los porcentajes encontrados experimentalmente, muestran diferencias de 0.03% en carbono, 0.09% en cromo y 0.5% en níquel.

4.2.2 Caracterización de la Aleación 35Cr-45Ni-0.1C en su Condición de Metal Base

4.2.2.1 Microscopía Óptica.

La microestructura de la aleación resistente al calor 35Cr-45Ni-0.1C (MORE40X) se muestra en la Figura 58; a bajos aumentos se observa un patrón dendrítico de austenita primaria y carburos eutécticos interdendríticos. A mayores aumentos, Figuras 59 y 60, se aprecia que la aleación en su condición de metal base, tiene una matriz austenítica y presencia de carburos primarios eutécticos.

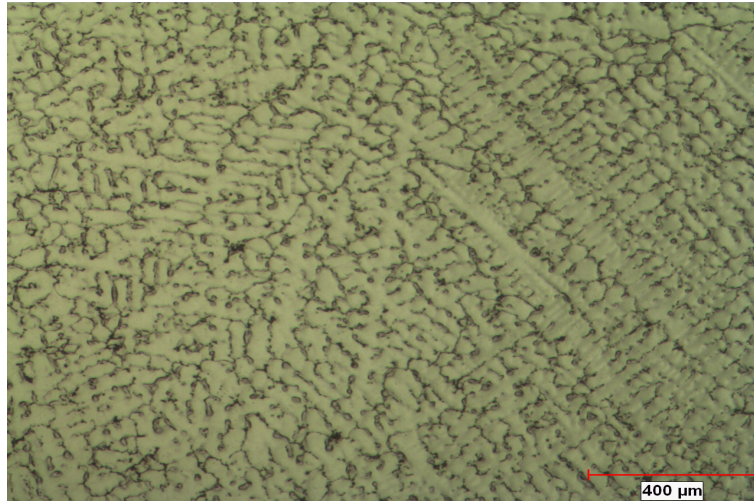


Figura 58 Microestructura de la aleación 35Cr-45Ni-0.1C en su condición de metal base, 50X, microscopio óptico.

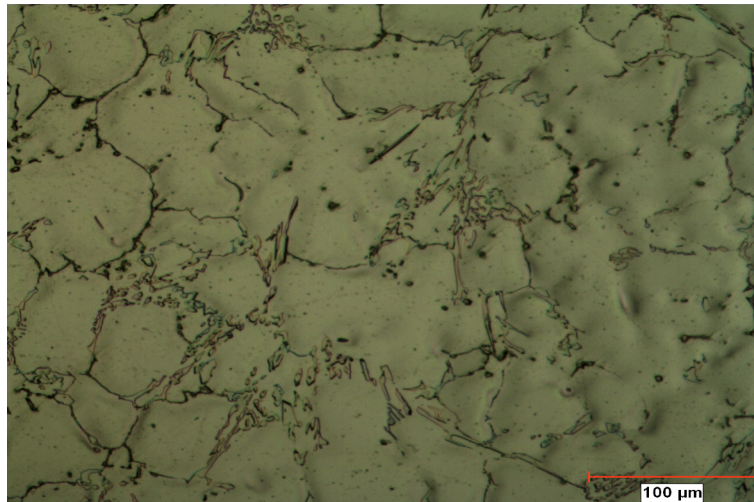


Figura 59 Microestructura de la aleación 35Cr-45Ni-0.1C en su condición de metal base, 200X, microscopio óptico.

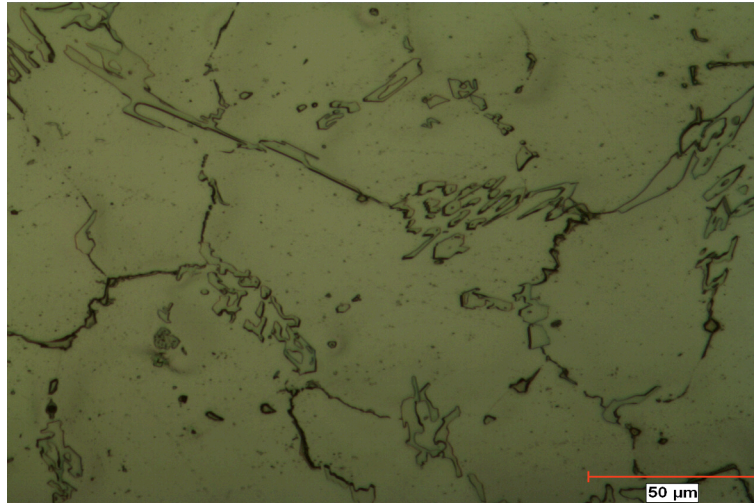


Figura 60 Microestructura de la aleación 35Cr-45Ni-0.1C en su condición de metal base, 400X microscopio óptico.

4.2.2.2 Microscopía Electrónica.

En la imagen de Microscopía Electrónica de Barrido (siglas en inglés: SEM) con detector de electrones secundarios (siglas en inglés: SE) que se muestra en la Figura 61, la morfología de los carburos primarios eutéticos (algunos finos y otros de mayor tamaño), es notoria la forma típica de esqueleto de los carburos primarios eutéticos en la aleación en su condición de metal base.

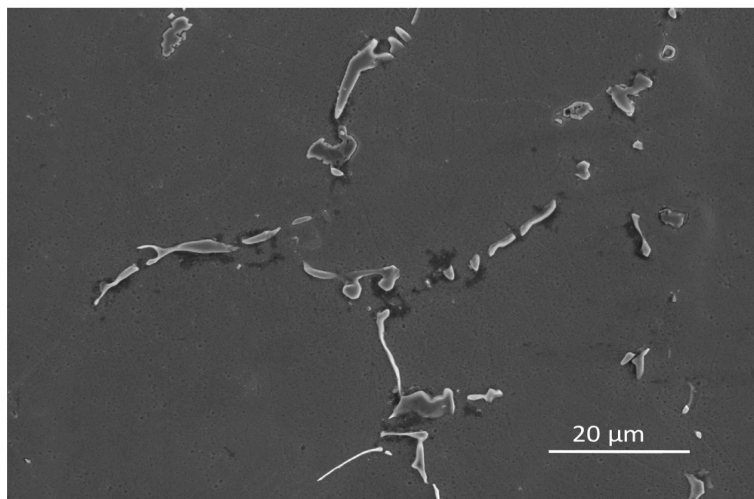


Figura 61 Microestructura de la aleación 35Cr-45Ni-0.1C en su condición de metal base 1000X, SEM, imagen de electrones secundarios (SE), atacada con ácido oxálico.

Al observar la muestra mediante la técnica de electrones retrodispersos (siglas en inglés: BE), Figuras 62 y 63, en la red de carburos primarios se distinguen dos tonalidades diferentes. Esta técnica muestra la presencia de unas fases oscuras pequeñas (señaladas con la letra A) y otras claras (señaladas con la letra B), debido a la diferencia en el número atómico medio de los principales elementos que las componen. En dichas imágenes la matriz austenítica se señala con la letra C.

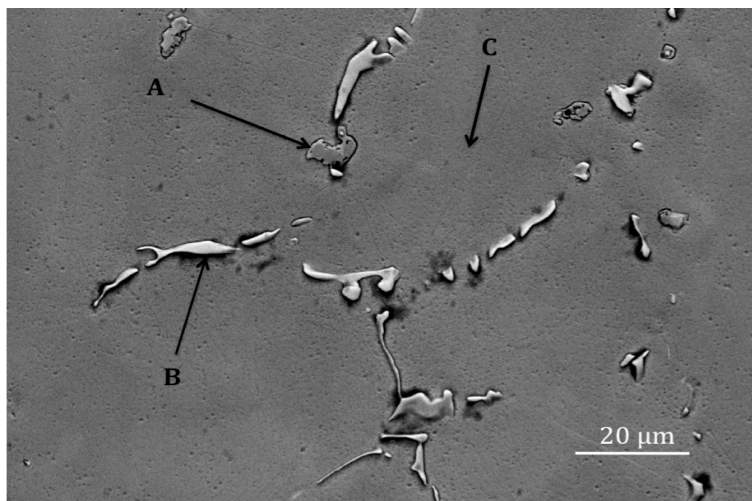


Figura 62 Microestructura de la aleación 35Cr-45Ni-0.1C en su condición de metal base 1000X, SEM, imagen de electrones retrodispersados (BE), atacada con ácido oxálico.

A mayores aumentos en la microestructura del metal base (Figura 63), se puede observar que la morfología de los carburos primarios oscuros y claros son diferentes, dado que los carburos claros tienen la forma típica de esqueleto y los carburos oscuros tienden a la forma esferoidal. Los carburos primarios oscuros son de tamaño muy pequeño (5 a 10 μm) como se puede apreciar en la Figura 63.

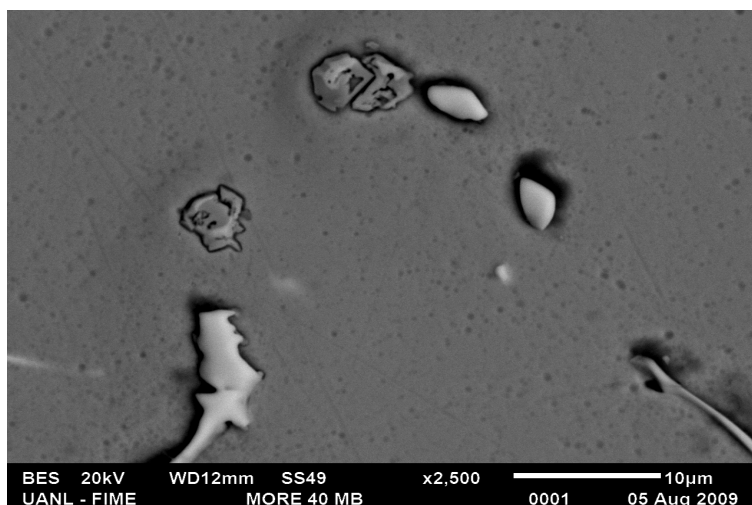


Figura 63 Microestructura de la aleación 35Cr-45Ni-0.1C en su condición de metal base 2500X, SEM, imagen de electrones retrodispersados (BE), atacada con ácido oxálico.

4.2.2.2.1 Espectroscopia de Rayos X. Se determinó la composición química cualitativa y semicuantitativa utilizando espectroscopia de rayos X (EDX) en el microscopio electrónico de barrido de la matriz y de cada uno de los carburos primarios eutécticos (claros y oscuros).

La Figura 64 muestra el espectro obtenido del análisis puntual (mostrado en la Figura 62 con la letra C) de la matriz de la aleación en su condición de metal base, donde se puede observar que está compuesta de níquel, cromo y hierro, principalmente.

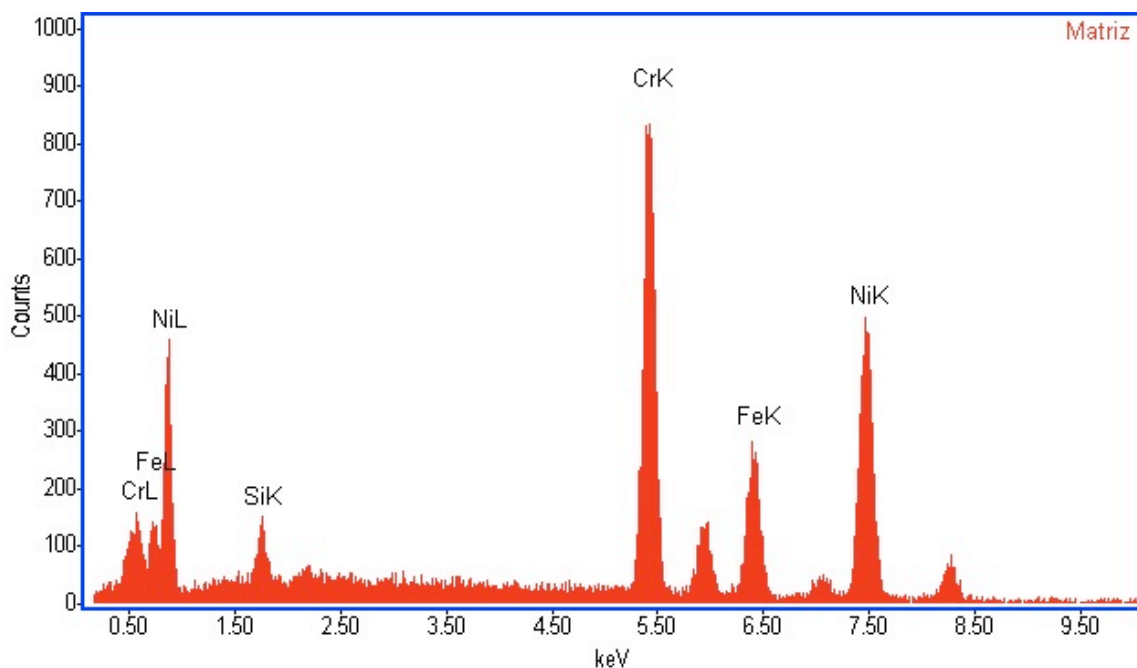


Figura 64 Espectro obtenido por análisis puntual en la matriz de la aleación 35Cr-45Ni-0.1C, en su condición de metal base.

En las Figuras 65 y 66 se muestran los espectros obtenidos de los diferentes carburos primarios, claros y oscuros respectivamente. Los carburos claros (mostrados en la Figura 62 como B) son ricos en niobio, mientras los carburos oscuros (señalado en Figura 62 como A) son ricos en cromo.

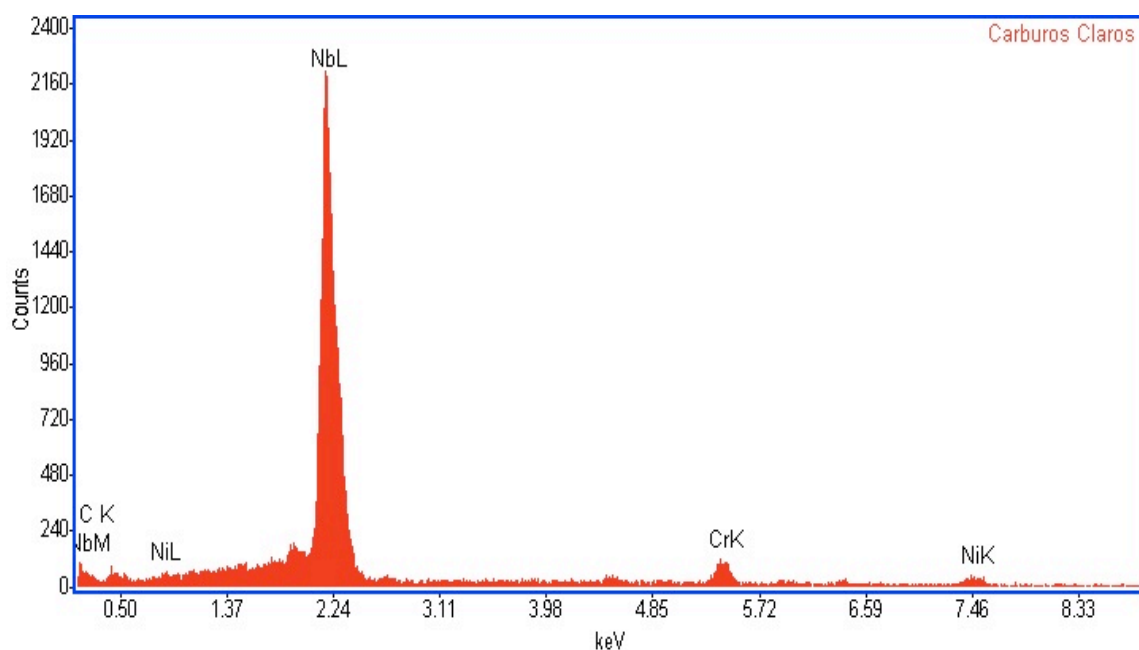


Figura 65 Espectro obtenido por análisis puntual en los carburos claros de la aleación 35Cr-45Ni-0.1C, en su condición de metal base.

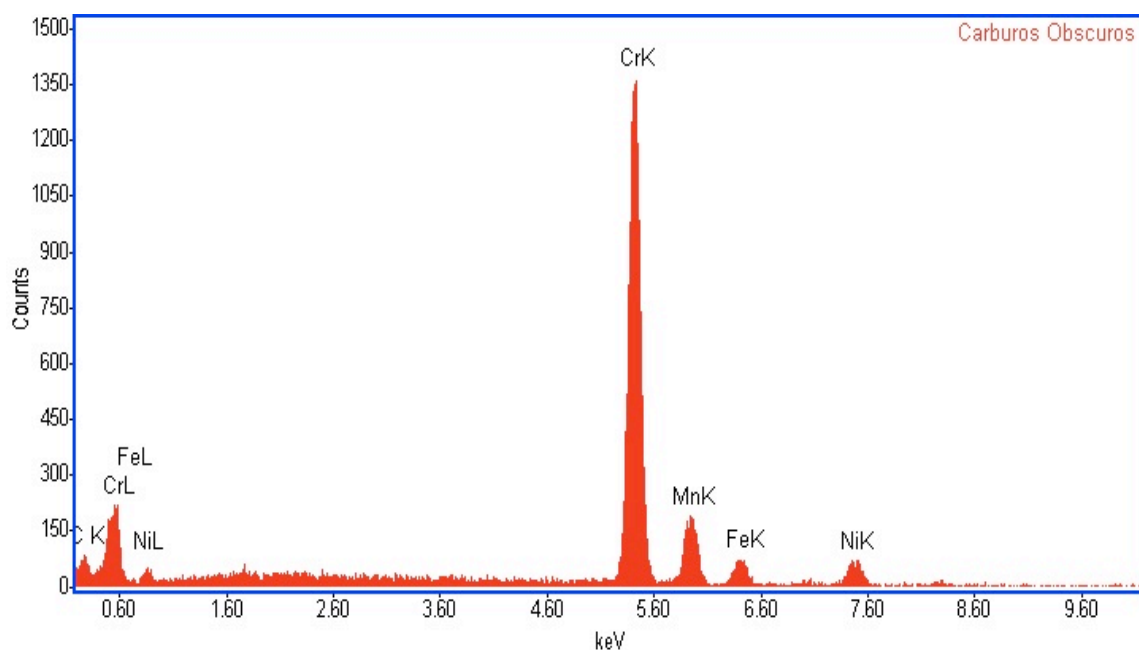


Figura 66 Espectro obtenido por análisis puntual en los carburos oscuros de la aleación 35Cr-45Ni-0.1C en su condición de metal base.

Del análisis de los espectros se puede observar que la mayoría del silicio permanece en solución sólida en la matriz austenítica.

En la Tabla XVI se muestran los resultados de los análisis semicuatitativo obtenido por EDX de los carburos primarios presentes en el acero 35Cr-45Ni-0.1C (MORE40X), en condición de metal base, cada porcentaje representa el promedio de tres mediciones en las fases correspondientes. En la tabla, los resultados del análisis semicuantitativo por EDX de cada fase se relacionaron con la estequiometría de las fases para tratar de determinar las más probables y posteriormente compararlos con los resultados del análisis de difracción de rayos X.

TABLA XVI ANÁLISIS SEMICUANTITATIVO EDX DE LOS CARBUROS PRIMARIOS EN LA ALEACIÓN 35Cr-45Ni-0.1C, METAL BASE.

Elementos (at%)	C	Fe	Ni	Cr	Si	Nb	Ti	Mn	Fases Probables
Carburos Oscuros	30.79	6.76	11.68	46.42	3.5	0.94		0.94	M_7C_3
Carburos Claros	42.36		3.71	5.78		48.15			NbC

En la Tabla XVI se muestra que los carburos primarios oscuros contienen 30% de carbono, con un contenido alto de cromo, contenidos que corresponden a una fase con estequiometría M_7C_3 ; los carburos claros contienen altos porcentajes de carbono y niobio, que corresponden a fases con posible estequiometría NbC.

4.2.2.3 Difracción de Rayos X.

El difractograma obtenido (Figura 67) de la aleación 35Cr-45Ni-0.1C en su condición de metal base indica la presencia de carburos de niobio con estequiometría NbC y de Fe γ (en la gráfica aparecen identificados los picos correspondientes con la letra b). La fase de Fe γ es de esperarse que aparezca en la aleación debido a su alto contenido de níquel (45%) el cual es un elemento gamagénico. Debido a que en éste primer análisis sólo fue posible

identificar dos fases, se realizó un segundo análisis de difracción de rayos X (Espectro 2 en la Figura 68) de la muestra de la aleación en su condición de metal base.

Mediante ésta técnica, para la fase NbC, fue posible identificar su parámetro de red de 0.452 nm. El cual es consistente con los valores de 0.411-0.446 nm reportados en la literatura [11, 22, 30, 32, 53].

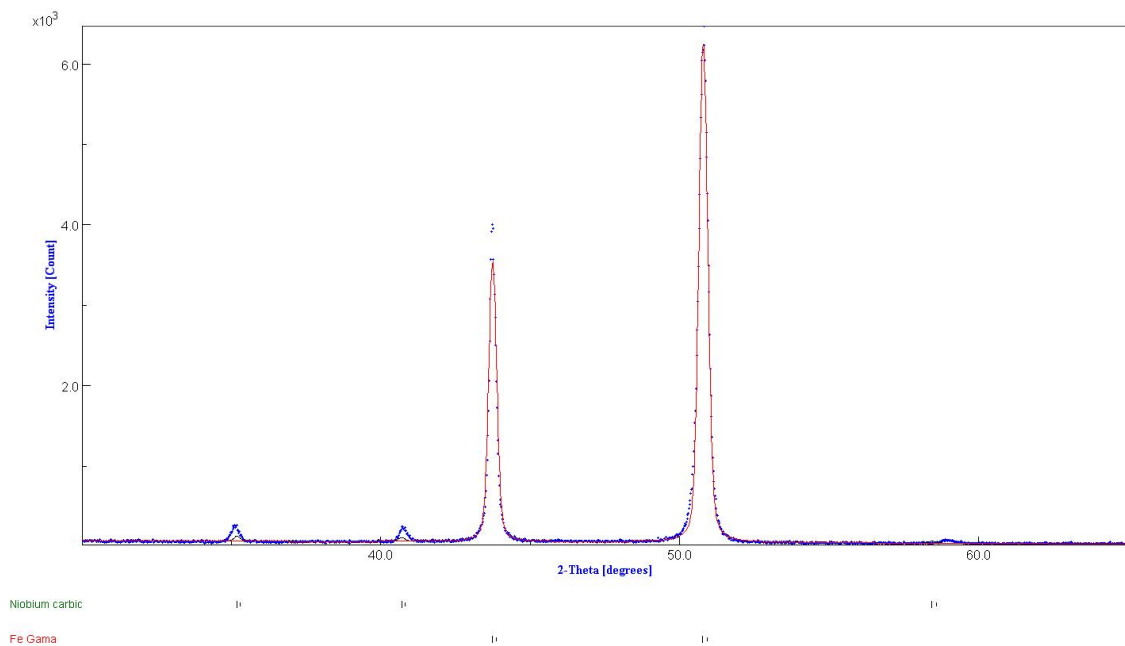
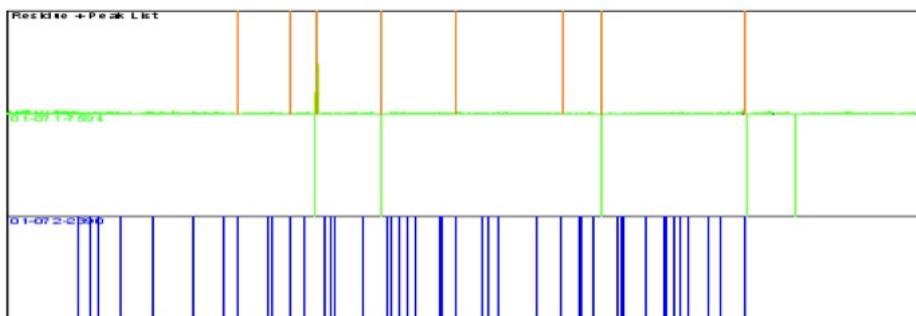
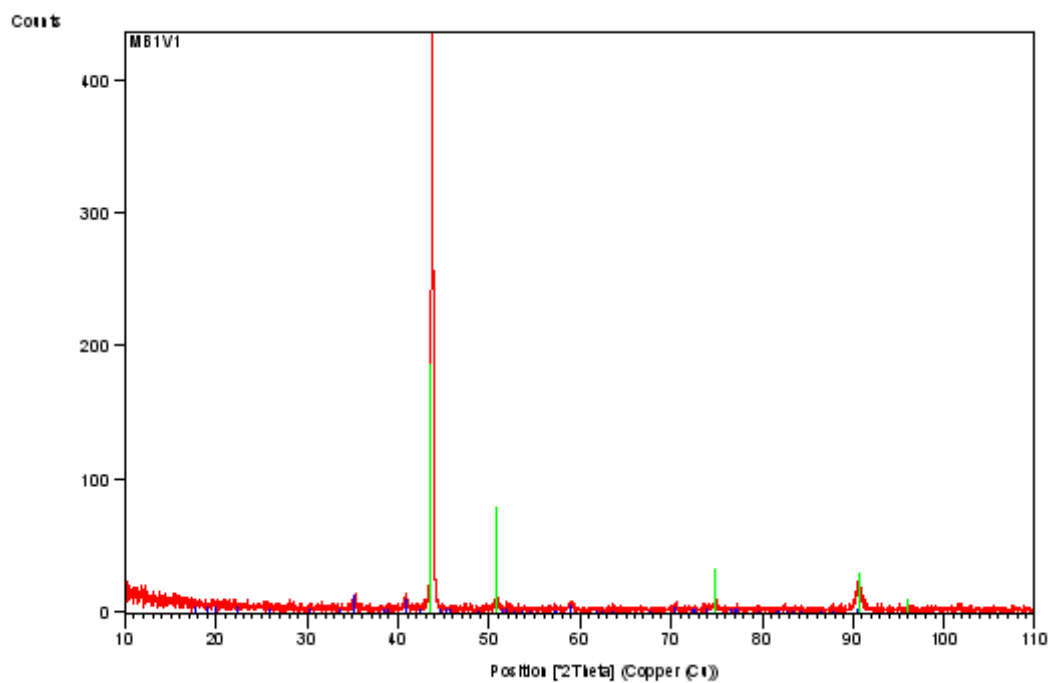


Figura 67 Espectro 1 de difracción de rayos X, muestra de la aleación 35Cr-45Ni-0.1C en su condición de metal base.

El difractograma que se muestra en la Figura 68, indica la presencia en la matriz de cromo y níquel y carburos de niobio, NbC. De estos resultados las fases presentes en la aleación 35Cr-45Ni-0.1C fueron identificadas como matriz austenita, carburos primarios claros NbC y los carburos primarios oscuros o fases primarias oscuras.



Pattern List

Visible	Ref.Code	Score	Compound Name	Displ. [°2Th]	Scale Fac.	Chem. Formula
*	01-071-7594	52	Chromium Nickel	0.013	0.422	(Cr Ni)
*	01-072-2390	37	Niobium Carbide	0.383	0.026	Nb6 C5

Figura 68 Espectro 2 de difracción de rayos X, muestra de la aleación 35Cr-45Ni-0.1C en su condición de metal base.

4.2.2.4 Caracterización de las Propiedades Mecánicas.

Los valores de las propiedades mecánicas especificadas por el fabricante [52] de la aleación 35Cr-45Ni-0.1C se muestran en la Tabla XVII.

TABLA XVII PROPIEDADES MECÁNICAS ALEACIÓN 35Cr-45Ni-0.1C

ACERO	Resistencia a la Tensión (MPa)	% de Elongación en 50.8mm	% de Reducción de Area	Dureza (HV)
35Cr-45Ni-0.1C MORE40X Metal Base	514.64	23.6	28.5	-
35Cr-45Ni-0.1C MORE40X Envejecido a 815°C 500h	601.15	4.3	2.3	-

La resistencia a la tensión, el porcentaje de elongación, la reducción de área y la dureza de la aleación 35Cr-45Ni-0.1C (MORE40X) se presentan en la Tabla XVIII.

TABLA XVIII PROPIEDADES MECÁNICAS EXPERIMENTALES DE LA ALEACIÓN 35Cr-45Ni-0.1C

ACERO	Resistencia a la Tensión (MPa)	% de Elongación en 50.8mm	% de Reducción de Area	Dureza (HV)
35Cr-45Ni-0.1C MORE40X Metal Base	336.74	5.63	5.05	174

Como se muestra en el comparativo de la Figura 69, en la aleación estudiada, la resistencia a la tensión y la elongación a la tensión se encuentran muy por debajo a los valores reportados por el fabricante.

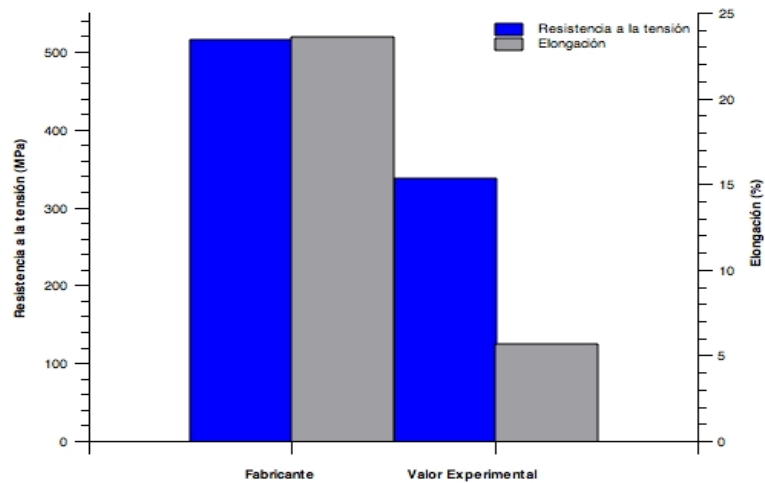


Figura 69 Valores reportados por el fabricante y los obtenidos experimentalmente de la resistencia a la tensión y elongación en una longitud calibrada de 50.8 mm.

4.2.2.4.1 Fractografía. La imagen de la superficie de la probeta del ensayo de tensión, de la aleación 35Cr-45Ni-0.1C en su condición de metal base, Figura 70, muestra un modo de fractura mixto. La mayoría de la superficie presenta una fractura frágil pero también se pueden encontrar en la superficie de fractura, pequeñas cavidades, que indican cierta deformación plástica en la fractura.

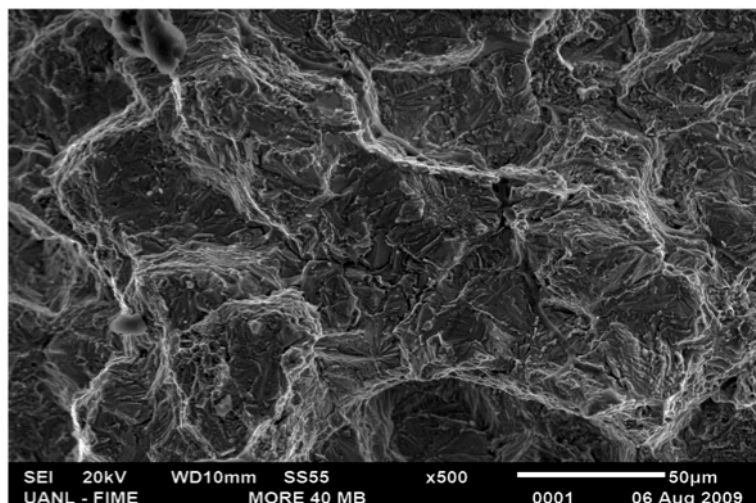


Figura 70 SEM con electrones secundarios, fractografía de la aleación 35Cr-45Ni-0.1C en su condición de metal base, 500X.

4.2.3 Caracterización de la Aleación 35Cr-45Ni-0.1C Envejecida

A continuación se muestran los resultados y la discusión correspondiente a la caracterización de la aleación 35Cr-45Ni-0.1C (MORE40X) en su condición de envejecida a 750°C por 500 y 1000 horas.

4.2.3.1 Microscopía Óptica.

En las Figuras 71 y 72 se pueden observar las micrografías obtenidas de la aleación 35Cr-45Ni-0.1C en su condición de envejecida a 750°C por 500 y 1000 h, respectivamente. Se puede apreciar en ambas, la presencia de una gran cantidad de precipitados muy finos (carburos secundarios), distribuidos en la matriz austenítica así como carburos primarios, los cuales se encuentran en las zonas interdendríticas. En la Figura 71 se muestra que la precipitación de carburos secundarios, es de mayor concentración alrededor de los carburos primarios eutécticos. En la Figura 72 se puede observar una distribución más uniforme de carburos secundarios en la matriz austenítica y un cambio

apreciable en la morfología y en el tamaño de los carburos eutécticos primarios.

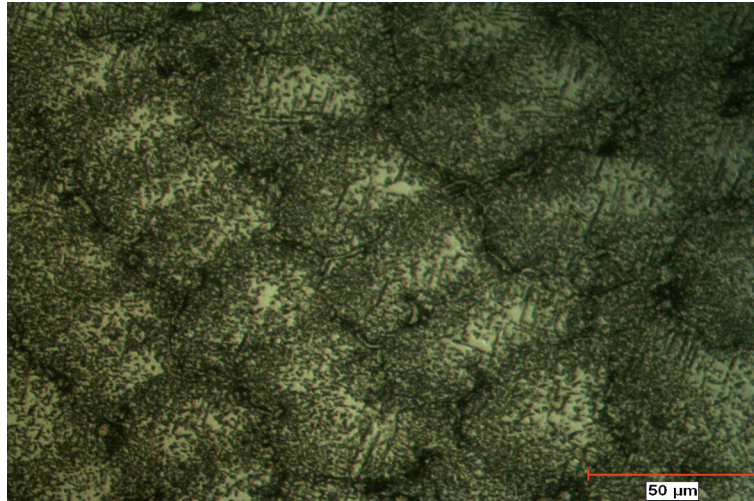


Figura 71 Microestructura de la aleación 35Cr-45Ni-0.1C envejecida a 750°C por 500 h, 400X.

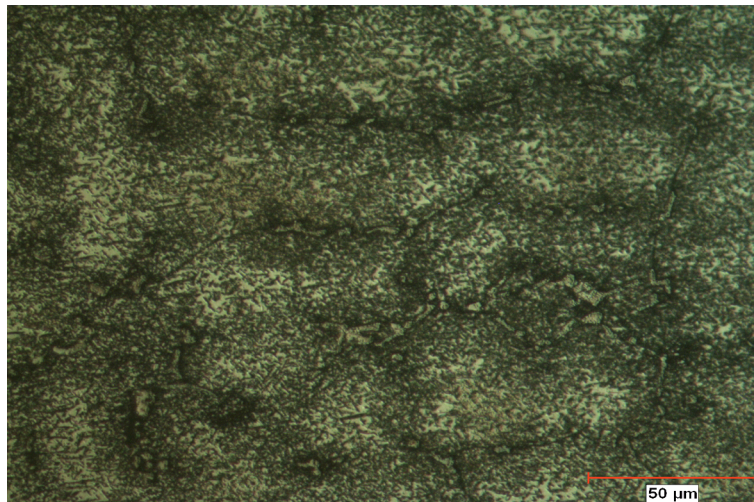


Figura 72 Microestructura de la aleación 35Cr-45Ni-0.1C envejecida a 750°C por 1000 h, 400X.

4.2.3.2 Microscopía Electrónica.

En las imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido con detectores de electrones secundarios y retrodispersos, se muestra la evolución de la microestructura de la aleación 35Cr-45Ni-0.1C envejecida a 750°C por 500 y 1000 h.

En las Figuras 73, 74 y 75 se muestran las micrográficas obtenidas de la aleación con un tiempo de envejecido de 500 h. Se aprecia la precipitación de carburos secundarios que presentan formas globulares y alargadas, además de un redondeo de los carburos primarios. Al analizar las muestras mediante la técnica de electrones retrodispersos (Figura 75) en la red de carburos primarios señalados con la letra A y B, se observan algunas zonas de carburos primarios mixtos con dos tonalidades de grises, lo que significa que sus composiciones químicas están cambiando. En los carburos secundarios globulares y alargados, señalados con las letras C y D, se puede distinguir la tendencia a crecer a lo largo de direcciones bien definidas.

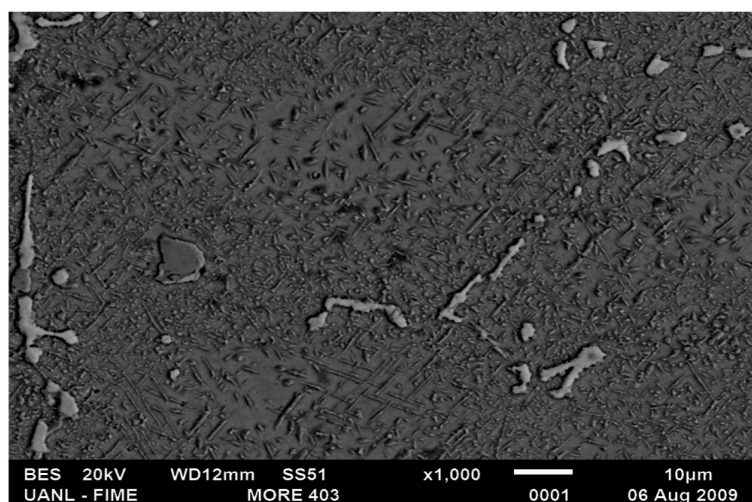


Figura 73 Microestructura de la aleación 35Cr-45Ni-0.1C envejecida a 750°C por 500 h, 1000X, tomada en microscopio electrónico de barrido con electrones retrodispersados, atacada con ácido oxálico.

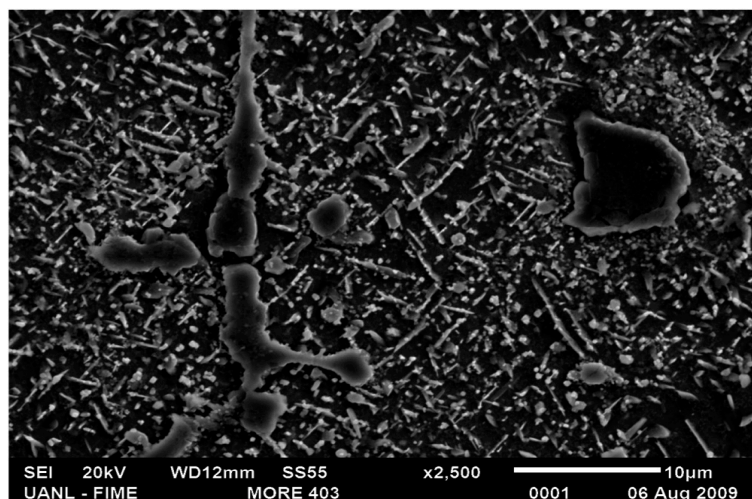


Figura 74 Microestructura de la aleación 35Cr-45Ni-0.1C envejecida a 750°C por 500 h, 2500X, tomada en microscopio electrónico de barrido con electrones secundarios, atacada con ácido oxálico.

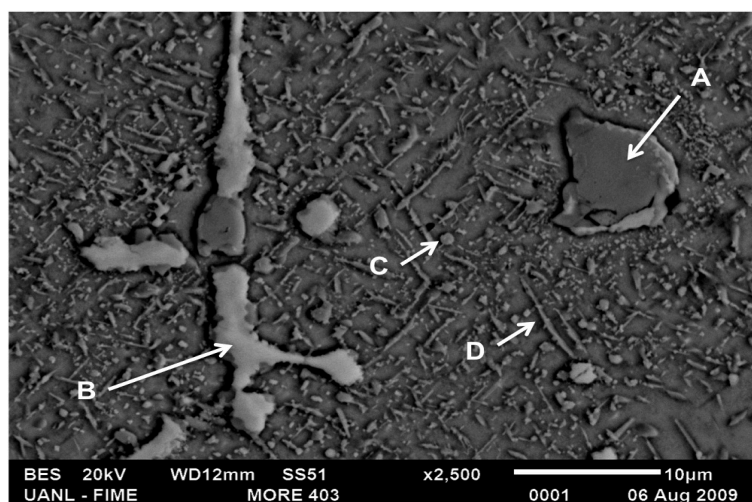


Figura 75 Microestructura de la aleación 35Cr-45Ni-0.1C envejecida a 750°C por 500 h, 2500X, tomada en microscopio electrónico de barrido con electrones retrodispersados, atacada con ácido oxálico.

En las muestras con el tratamiento de envejecimiento de 1000 horas, las imágenes por microscopía electrónica (Figuras 76, 77 y 78), muestran que aumenta la precipitación secundaria y que los carburos primarios oscuros y claros, se observan muy parecidos a la condición de envejecido a 750°C por 500 h. Al observar la muestras mediante la técnica de electrones retrodispersos (Figura 78), los carburos primarios señalados con la letra A (carburo oscuro) y B (carburo claro), se ven con composición mixta (carburos claros y oscuros en

el mismo precipitado) en pequeñas zonas. Los carburos secundarios (globulares y alargados) se señalaron con las letras D y E.

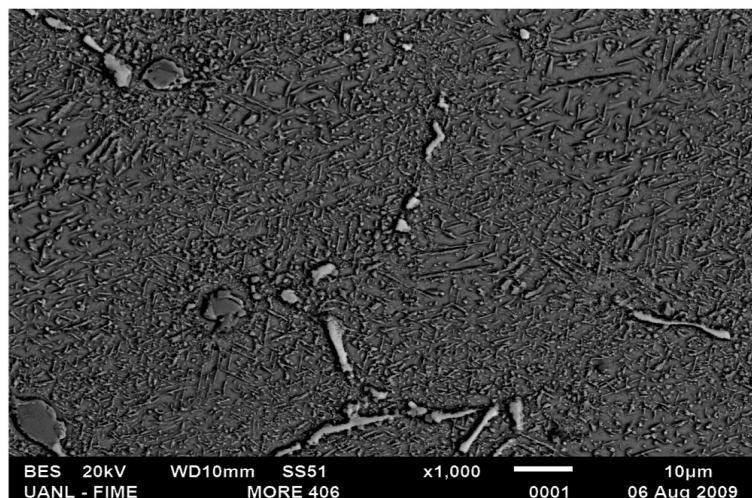


Figura 76 Microestructura de la aleación 35Cr-45Ni-0.1C envejecida a 750°C por 1000 h, 1000X, tomada en microscopio electrónico de barrido con electrones retrodispersos, atacada con ácido oxálico.

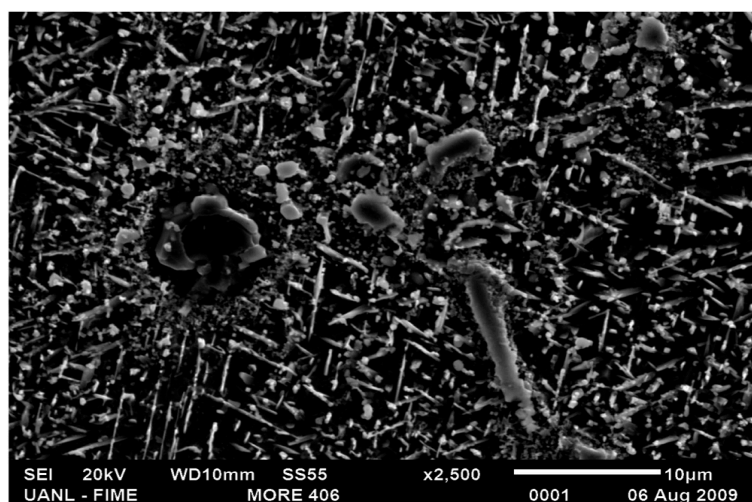


Figura 77 Microestructura de la aleación 35Cr-45Ni-0.1C envejecida a 750°C por 1000 h, 2500X, tomada en microscopio electrónico de barrido con electrones secundarios, atacada con ácido oxálico.

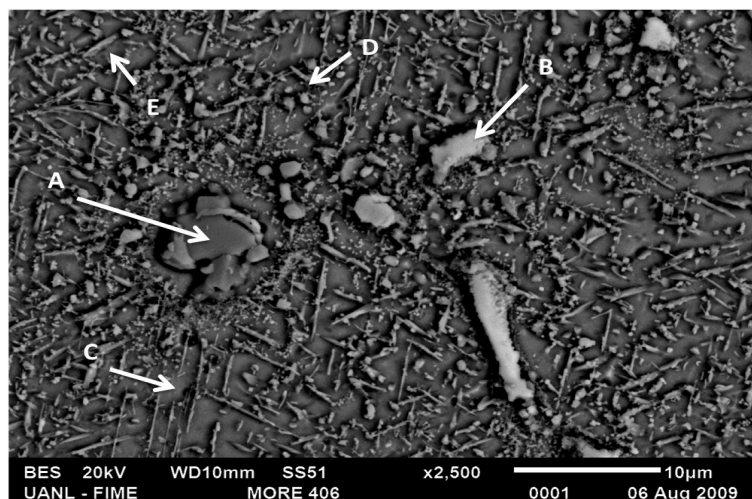


Figura 78 Microestructura de la aleación 35Cr-45Ni-0.1C envejecida a 750°C por 1000 h, 2500X, tomada en microscopio electrónico de barrido con electrones retrodispersados, atacada con ácido oxálico.

En la Figura 79 se presenta la micrografía de la aleación 35Cr-45Ni-0.1C envejecida a 750°C por 1000 h tomada a 5000X, se puede apreciar que en las regiones cercanas a los carburos primarios oscuros no presenta precipitación secundaria esto puede deberse a un empobrecimiento en cromo en la matriz, mientras que la precipitación secundaria ocurre principalmente en las zonas cercanas a los carburos primarios claros.

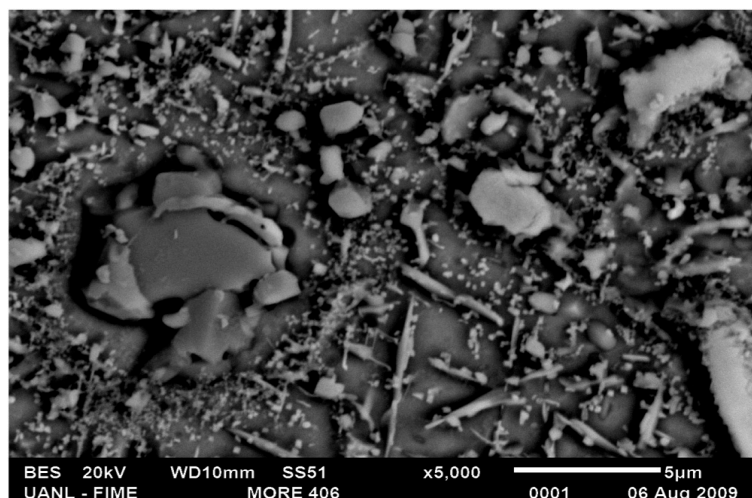


Figura 79 Microestructura de la aleación 35Cr-45Ni-0.1C (MORE40X), envejecida a 750°C por 1000 h, 5000X, tomada en microscopio electrónico de barrido con electrones retrodispersados y atacada con ácido oxálico.

4.2.3.2.1 Espectroscopia de Rayos X. La Figura 80 muestra el espectro obtenido de la matriz de la aleación 35Cr-45Ni-0.1C (MORE40X) en la condición de envejecida a 750°C por 500 horas, donde se observa que está compuesta de cromo, níquel, hierro y silicio, principalmente.

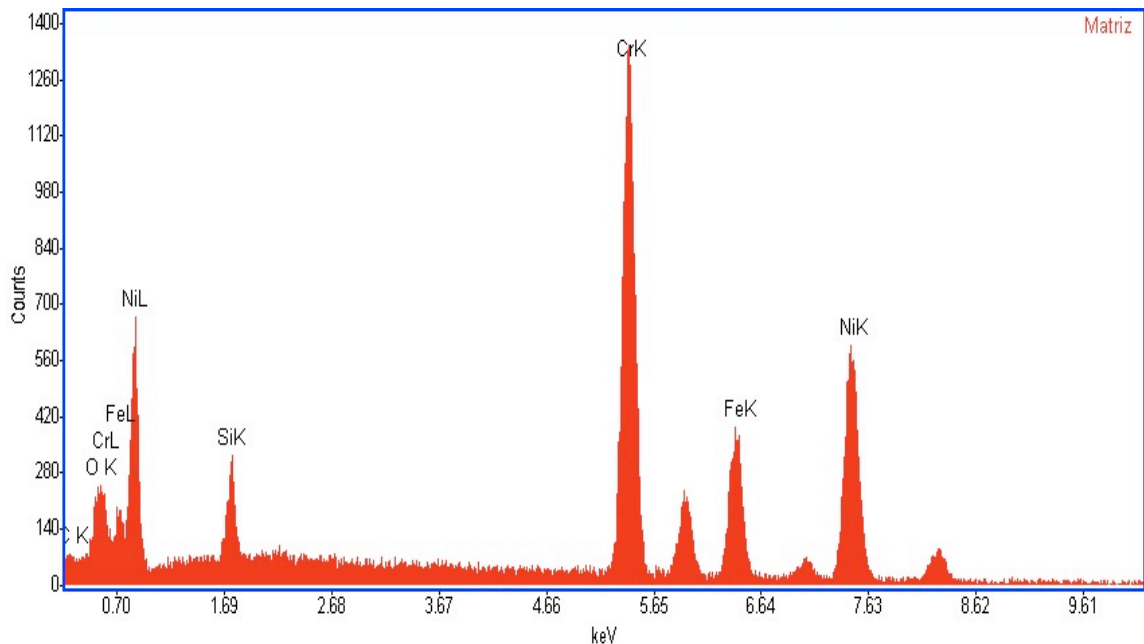


Figura 80 Espectro de la matriz de la aleación 35Cr-45Ni-0.1C envejecida a 750°C por 500 h.

La Figura 81 muestra los espectros de las fases claras primarias de la condición de envejecido a 750°C por 500 horas, donde se distinguen dos fases diferentes, una rica en niobio y titanio (Fase Clara I) y otra compuesta básicamente de niobio, níquel y silicio (Fase Clara II). Por su composición la Fase Clara II se espera que sea un compuesto intermetálico y la Fase Clara I un carburo.

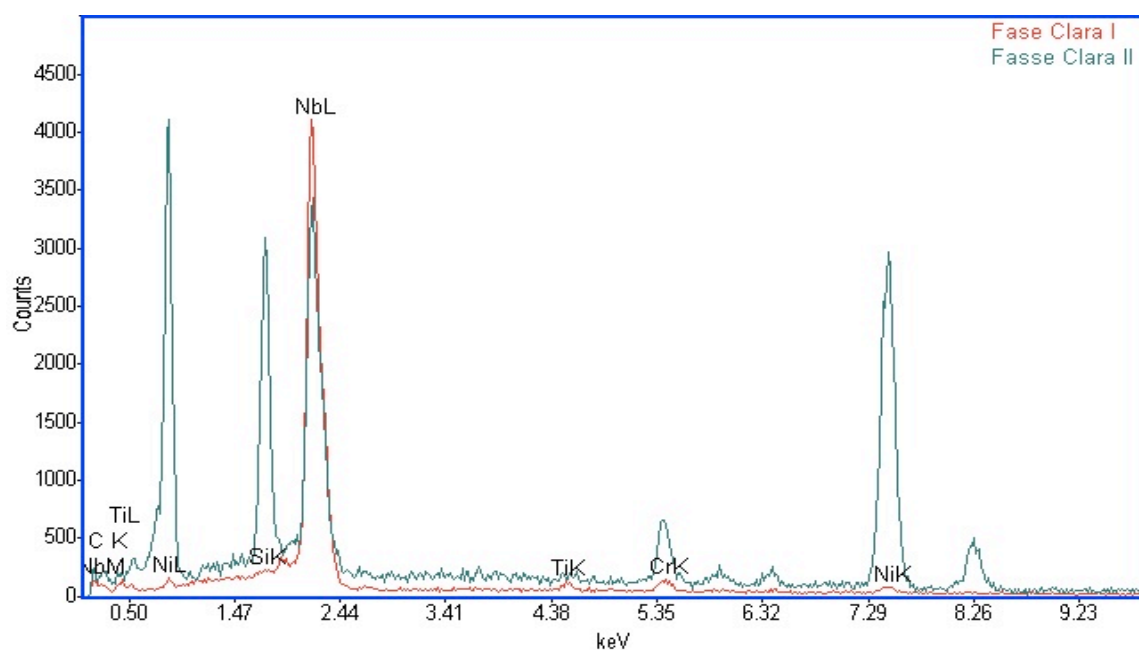


Figura 81 Espectro de las fases claras de la aleación 35Cr-45Ni-0.1C envejecida a 750°C por 500 h.

Para los carburos oscuros los espectros se muestran en la Figura 82, el elemento que conforma esencialmente a estos carburos es el cromo.

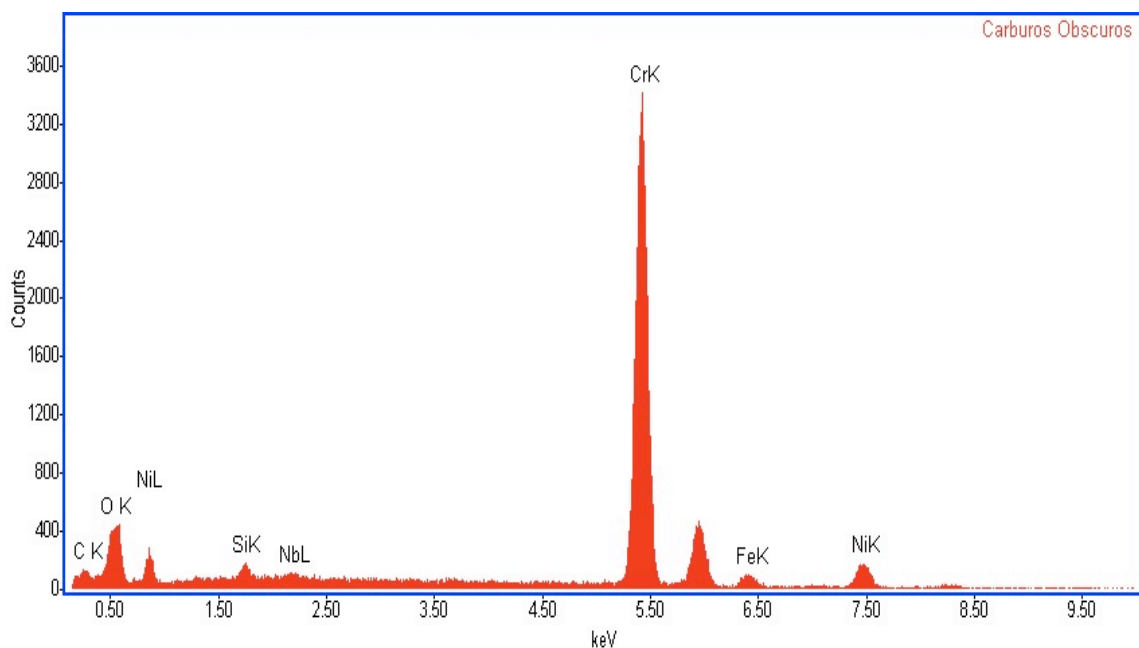


Figura 82 Espectro de los carburos oscuros de la aleación 35Cr-45Ni-0.1C envejecida a 750°C por 500 h.

Los espectros de los carburos secundarios globulares y alargados de la condición de envejecido a 750°C por 500 horas, se muestran en la Figura 83, donde se observa que están compuestos básicamente de cromo y níquel. El análisis puntual realizado muestra que su composición química cualitativa es casi la misma para los dos tipos de carburos secundarios globulares y alargados, donde la diferencia se manifiesta en su morfología.

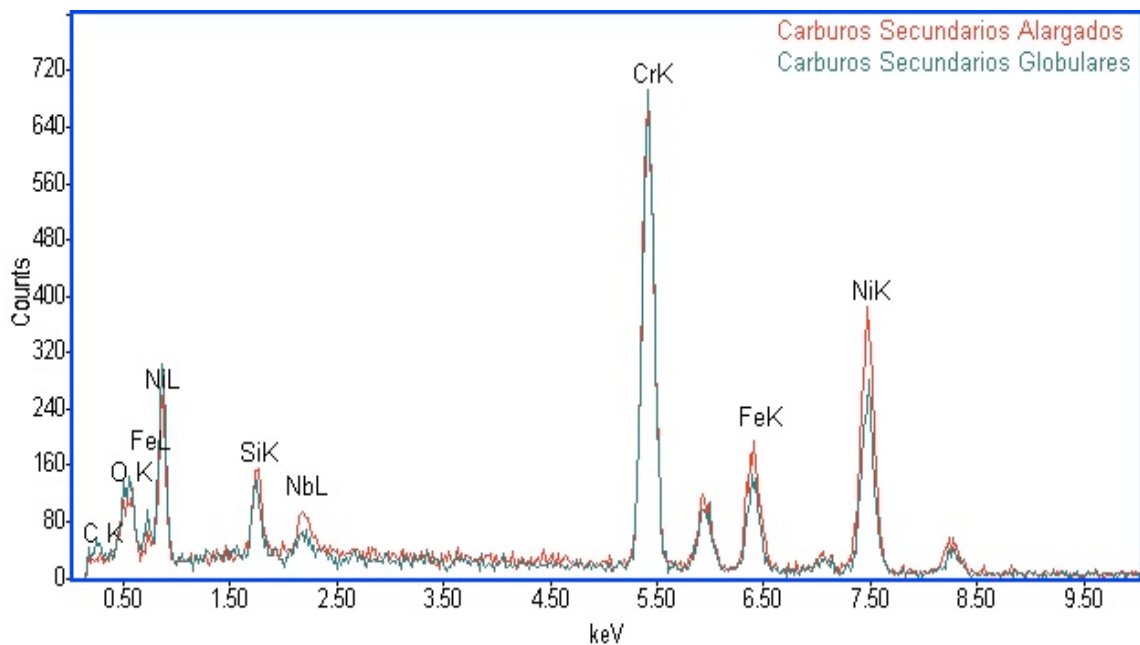


Figura 83 Espectros de los carburos secundarios globulares y alargados de la aleación 35Cr-45Ni-0.1C de la condición de envejecida a 750°C por 500 h.

La Tabla XIX, muestra los resultados del análisis semicuantitativo EDX de los carburos primarios presentes en la aleación 35Cr-45Ni-0.1C (MORE40X) en su condición de envejecida a 750°C por 500 h. La presencia de fases probables diferentes a las del metal base (según los porcentajes encontrados), indican que los carburos claros y oscuros primarios se encuentran en transformación.

**TABLA XIX ANÁLISIS EDX DE LAS FASES EN LA ALEACIÓN 35Cr-45Ni-0.1C
ENVEJECIDA A 750°C POR 500 h.**

Elementos (at%)	C	Fe	Ni	Cr	Si	Nb	Ti	Fases Probables
Carburos Oscuros	21.44	4.31	10.34	50.22	3.91	0.53		$M_{23}C_6$
Fase Clara I	43.15		2.78	2.98	1.7	47.59	1.8	NbC
Fase Clara II	21.55	1.10	36.59	4.04	17.00	12.81		Nb_3Ni_2Si

En la Tabla XIX se muestra que los carburos primarios oscuros contienen alrededor de 20% de carbono, con un contenido alto de cromo y níquel, contenidos que corresponden a una fase con estequiometría $M_{23}C_6$; Las fases claras identificadas, una con porcentajes altos de carbono y niobio, que corresponden a la fase NbC y otra con porcentajes altos de níquel, niobio y silicio cuya fase probable sería Nb_3Ni_2Si .

El espectro obtenido de la matriz (condición de envejecido a 750°C por 1000 h), se muestra en la Figura 84 en donde se puede observar que está compuesta de cromo, níquel, hierro y silicio principalmente.

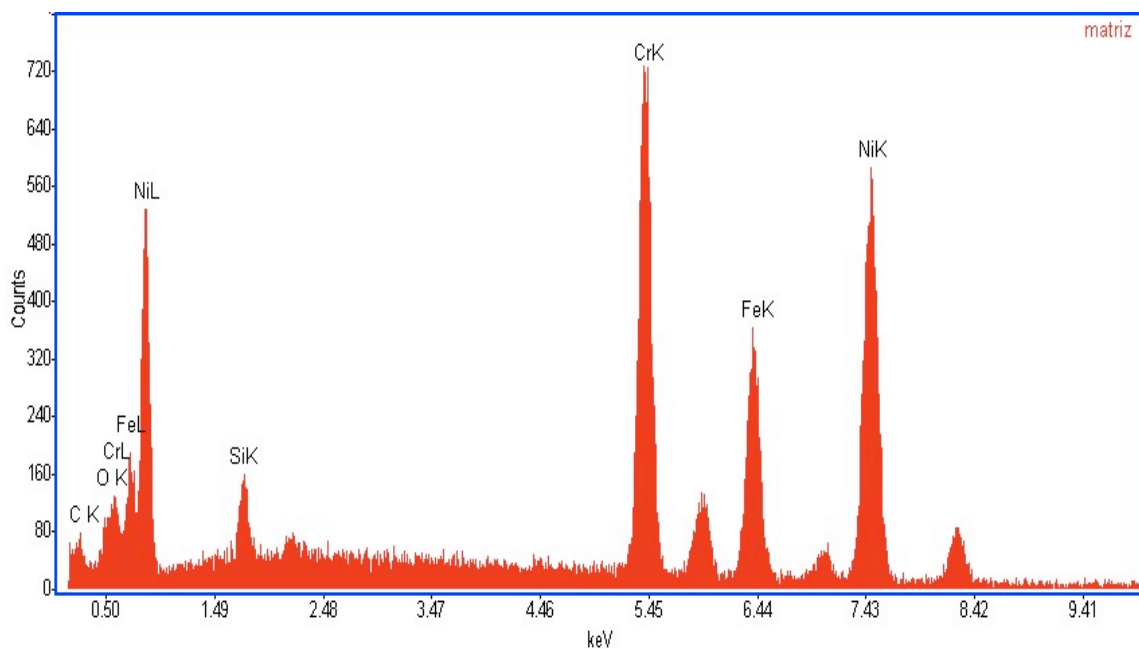


Figura 84 Espectro de la matriz de la aleación 35Cr-45Ni-0.1C envejecida a 750°C por 1000 h.

La Figura 85 muestra los espectros de las fases claras primarias de la condición de envejecido a 750°C por 1000 horas, donde se distinguen dos fases claras diferentes, una rica en niobio (Fase Clara I) y otra compuesta básicamente de niobio, níquel y silicio (Fase Clara II).

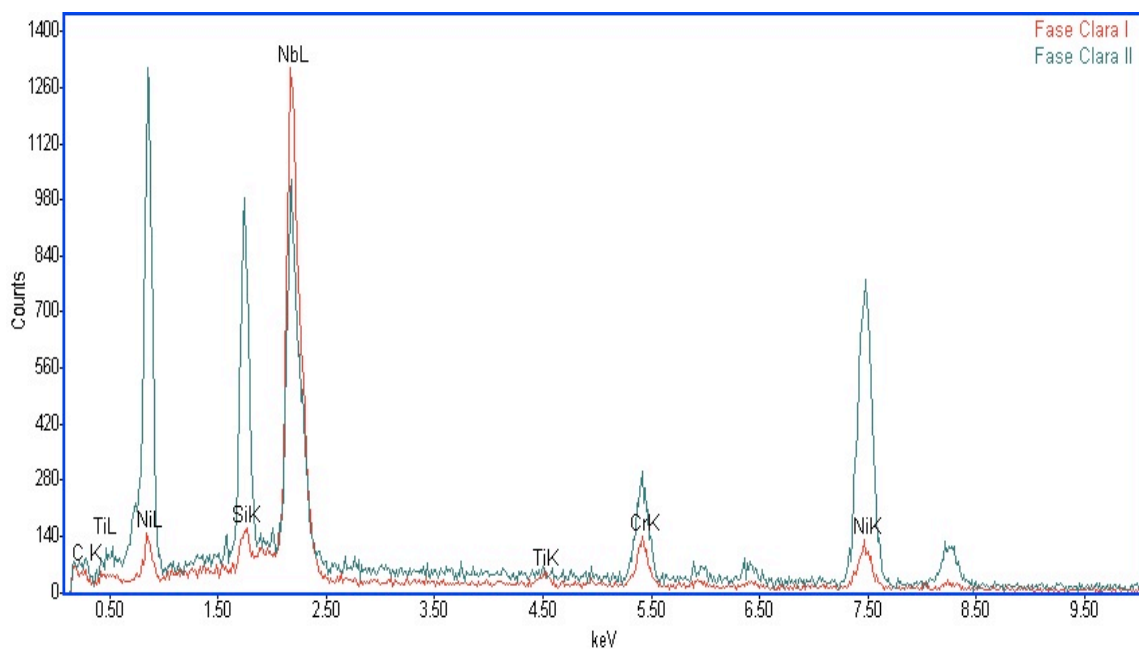


Figura 85 Espectro obtenido de las fases claras de la aleación 35Cr-45Ni-0.1C envejecida a 750°C durante 1000 horas.

En la Figura 86 se presenta el espectro obtenido de los carburos oscuros en la condición de envejecido a 750°C durante 1000 horas, en donde el elemento que conforma esencialmente a estos carburos es el cromo.

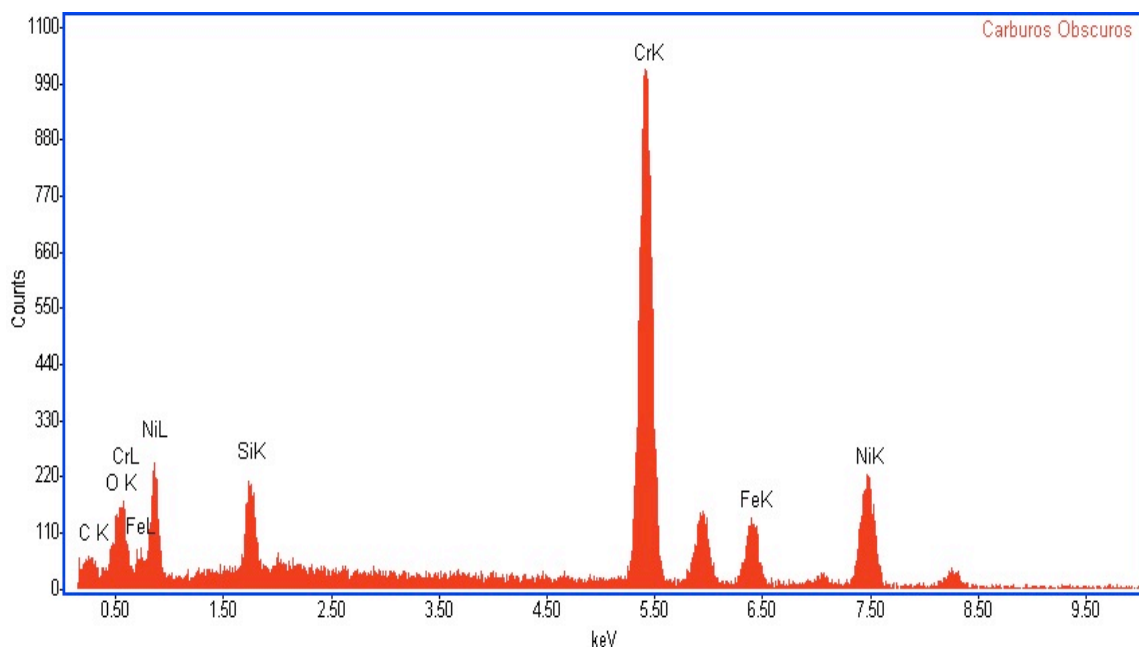


Figura 86 Espectro de los carburos primarios oscuros de la aleación 35Cr-45Ni-0.1C envejecida a 750°C por 1000 h.

Los espectros de los carburos secundarios globulares y alargados de la condición de envejecido a 750°C por 1000 horas, se muestran en la Figura 87, donde se observa que están compuestos básicamente de cromo y níquel. Al igual que en la condición de envejecido 750°C por 500 h, el análisis puntual realizado muestra que su composición química cualitativa es la misma para los dos tipos de carburos secundarios globulares y alargados, la diferencia se manifiesta solo en su morfología.

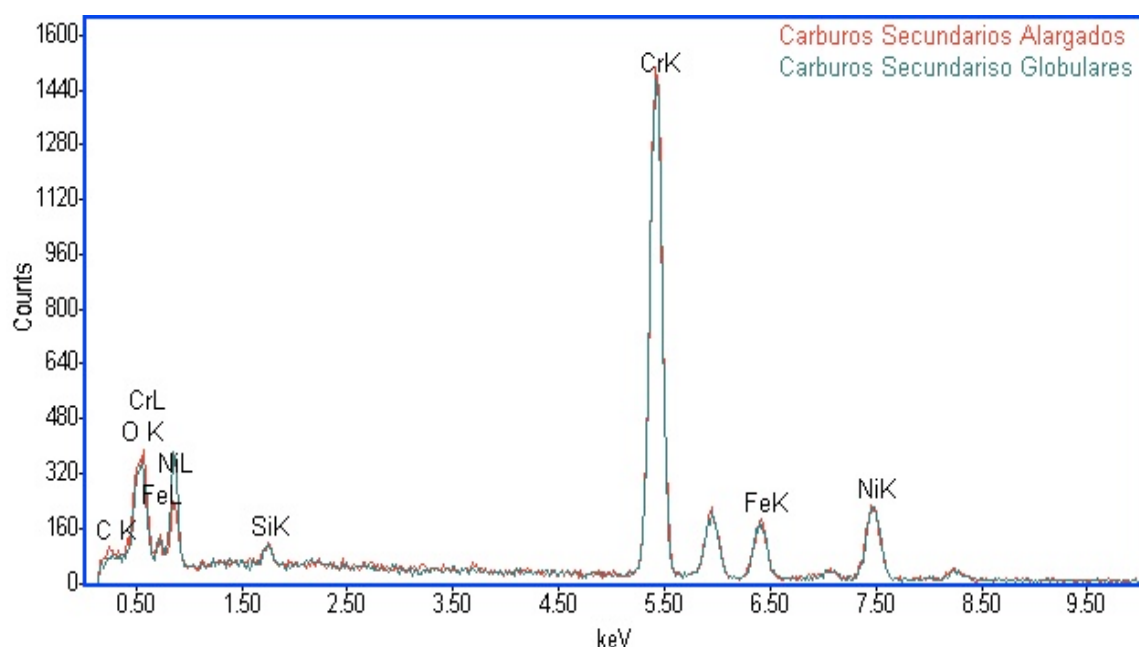


Figura 87 Espectros de los carburos secundarios globulares y alargados de la aleación 35Cr-45Ni-0.1C envejecida a 750°C por 1000 h.

La Tabla XX, muestra los resultados del análisis semicuantitativo EDX de los carburos primarios presentes en la aleación 35Cr-45Ni-0.1C (MORE40X) en su condición de envejecida a 750°C por 1000 h. Las Tablas XIX y XX, muestran diferencias en los porcentajes de los elementos presentes en la composición química de las fases, lo que se puede interpretar como que las fases primarias siguen transformando después del envejecido por 500 h.

**TABLA XX ANÁLISIS EDX DE LAS FASES EN LA ALEACIÓN 35Cr-45Ni-0.1C
ENVEJECIDA A 750°C por 1000 h**

Elementos (at%)	C	Fe	Ni	Cr	Si	Nb	Ti	Fases Probables
Carburos Obscuros	31.42	6.59	15.13	36.94	6.24			M_7C_3
Fase Clara I	44.07		10.55	6.14	4.72	33.16	1.36	NbC
Fase Clara II	31.17		32.87	5.58	17.14	12.79	0.45	Nb_3Ni_2Si

La Tabla XX muestra que los carburos primarios oscuros contienen alrededor de 30% de carbono, con un contenido alto de cromo y níquel, contenidos que corresponden a una fase con estequiometría M_7C_3 , que es la fase probable presentada. Por el comportamiento de la aleación con alto en carbono (35Cr-45Ni-0.5C) y los resultados del análisis semicuantitativo EDX, en el metal base y a 500 h de envejecido, los cambios en las composiciones encontradas en los carburos primarios oscuros, sugieren que los carburos primarios oscuros, M_7C_3 , encontrados en la condición de metal base se transforman con el envejecimiento en carburos $M_{23}C_6$. Las fases claras de la aleación envejecida 1000 h, muestran al igual que la condición de envejecido a 500 h la presencia de dos fase con estequiometría NbC y Nb_3Ni_2Si .

4.2.3.3 Difracción de Rayos X.

El difractograma obtenido (Figura 88) de la aleación envejecida a 750°C por 500 h, muestra la presencia de Fe γ y la fase Nb_3Ni_2Si (en la gráfica aparecen identificados los picos correspondientes con la letra b). Los picos que aparecen en forma invertida no se identificaron. Éste primer análisis sólo identificó dos de las fases presentes en la aleación 35Cr-45Ni-0.1C envejecida a 750°C por 500 h. Para tratar de determinar otras fases presentes se hizo un segundo análisis.

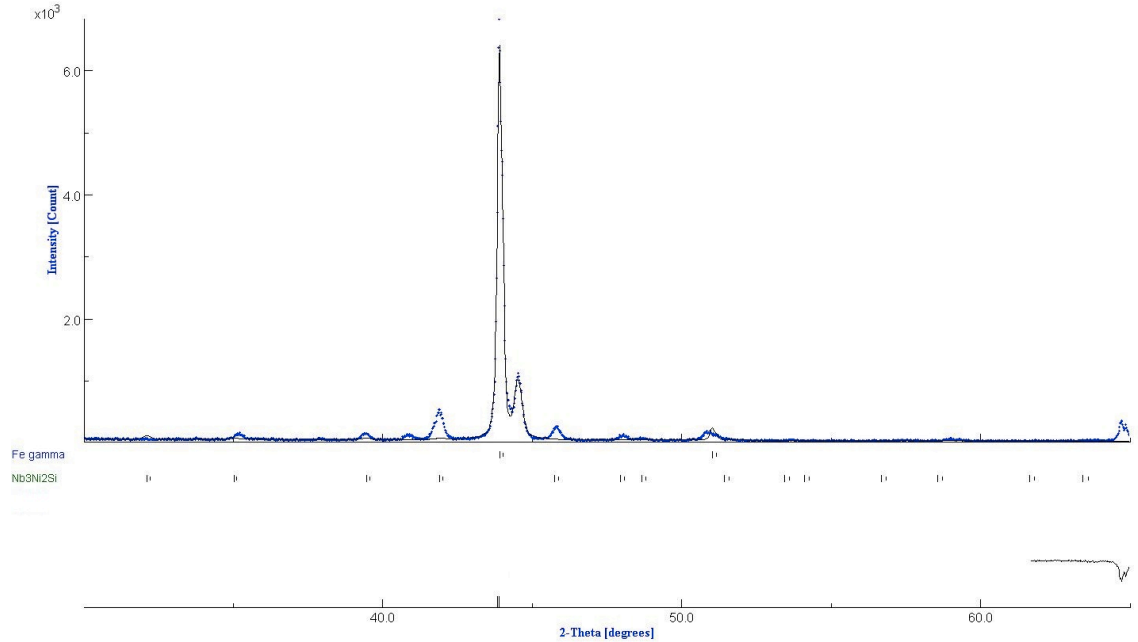


Figura 88 Espectro 1 de difracción de rayos X el acero en su condición de envejecido 500 h a 750°C.

El difractograma mostrado en la Figura 89, corresponde a la aleación 35Cr-45Ni-0.1C envejecida a 750°C por 500 h, indica la presencia de carburos de niobio y el intermetálico Nb_4NiSi . Fases que dado su contenido de niobio corresponden a las fases claras presentes en la aleación.

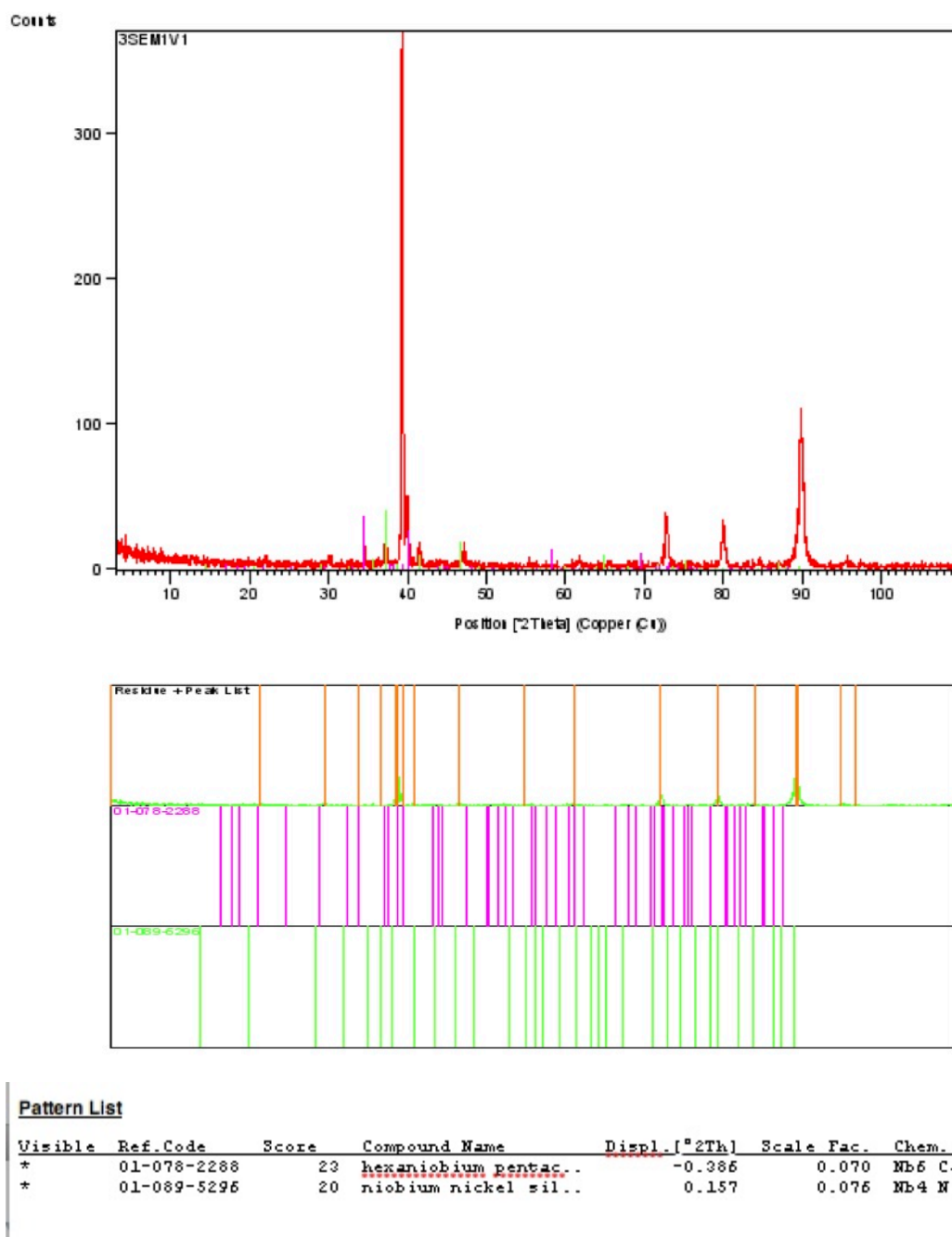


Figura 89 Espectro 2 de difracción de rayos X de la aleación 35Cr-45Ni-0.1C envejecida a 750°C durante 500 h.

El difractograma obtenido (Figura 90) de la aleación 35Cr-45Ni-0.1C envejecida 1000 h, muestra la presencia de Fe γ y la fase Nb₃Ni₂Si, las cuales también fueron identificadas en las muestras envejecidas 500 h (Figura 88).

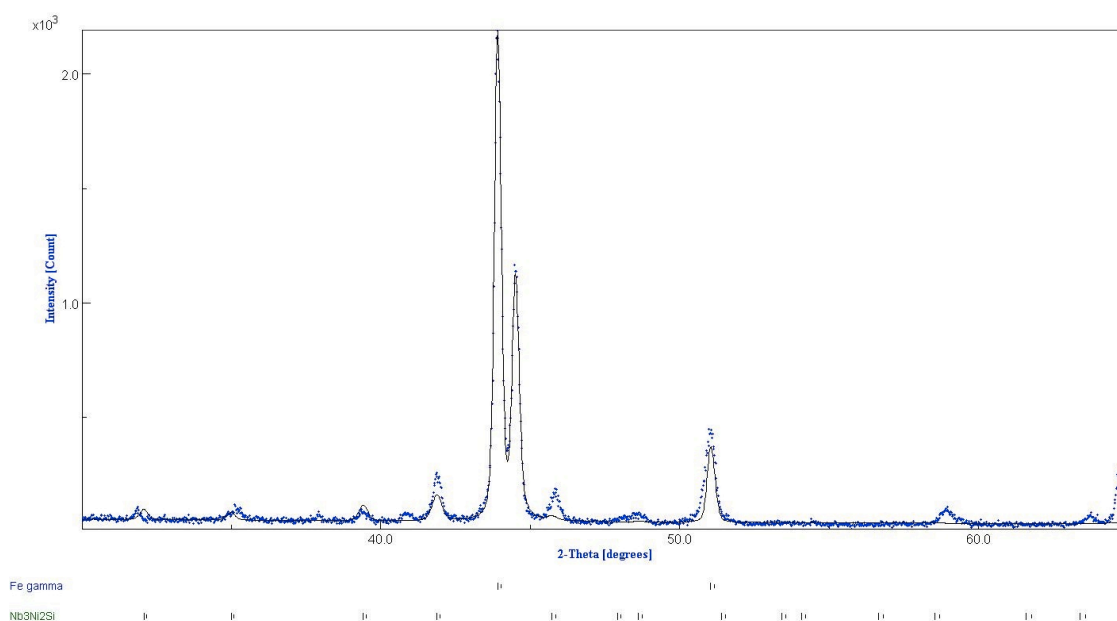


Figura 90 Espectro 1 de difracción de rayos X de la aleación 35Cr-45Ni-0.1C envejecida a 750°C por 1000 h.

Los difractogramas de las Figuras 88, 89 y 90 no muestran la presencia de carburos ricos en cromo que corresponderían a los carburos primarios oscuros (M_7C_3 y $M_{23}C_6$ reportados como fases probables en los resultados de EDX) o a los precipitados secundarios ($M_{23}C_6$), para la condición envejecido a 750°C por 500 y 1000 h.

4.2.3.4 Caracterización de las Propiedades Mecánicas.

Las propiedades mecánicas obtenidas de las muestras envejecidas a 500 y 1000 horas de la aleación 35Cr-45Ni-0.1C (MORE40X) se reportan en la Tabla XXI.

TABLA XXI PROPIEDADES MECÁNICAS DE LA ALEACIÓN 35Cr-45Ni-0.1C ENVEJECIDA

ACERO	Resistencia a la Tensión (MPa)	% de Elongación en 50.8mm	% de Reducción de Area	Dureza (HV)
35Cr-45Ni-0.1C MORE40X Envejecido a 750°C 500h	476.7	1.75	1.78	266
35Cr-45Ni-0.1C MORE40X Envejecido a 750°C 1000h	440.91	0.81	1.15	286

El principal efecto del envejecimiento y el cambio en la microestructura es la disminución de la ductilidad y el aumento en la dureza y resistencia a la tensión. Estos resultados coinciden con los obtenidos en materiales similares [10, 22, 30, 49]. La pérdida de la ductilidad de la aleación 35Cr-45Ni-0.1C es importante cuando este tipo de aleaciones tienen que ser reparadas por soldadura, ya que el bajo valor de la ductilidad no permitirá la reparación sin la aplicación de un tratamiento térmico de recocido adecuado [20, 21, 31, 34, 50]. Se ha reportado que los aceros resistentes al calor son muy sensibles a la formación grietas por soldadura, las cuales se forman en las zonas frágiles creadas por carburos primarios [50]. En la literatura [31] se menciona el efecto perjudicial de la Fase- η , que se afirma es más propensa a agrietarse y actúa como punto de nucleación de grietas que se propagan a través de los carburos $M_{23}C_6$ en la soldadura de aceros envejecidos. La interfase entre la matriz y el Fase-G se ha identificado como sitio preferencial para la nucleación de grietas debido a la termofluencia [18, 32].

4.2.3.4.1 Fractografía. En la Figura 91 se muestra la fractografía de la aleación 35Cr-45Ni-0.1C (MORE40X) envejecida a 750°C por 1000 h. La superficie de fractura de la muestra ensayada bajo tensión, revela facetas de clivaje típicas de un modo de fractura frágil, sin deformación plástica previa a la

fractura, indicando que la matriz austenítica ha perdido su capacidad de deformarse plásticamente.

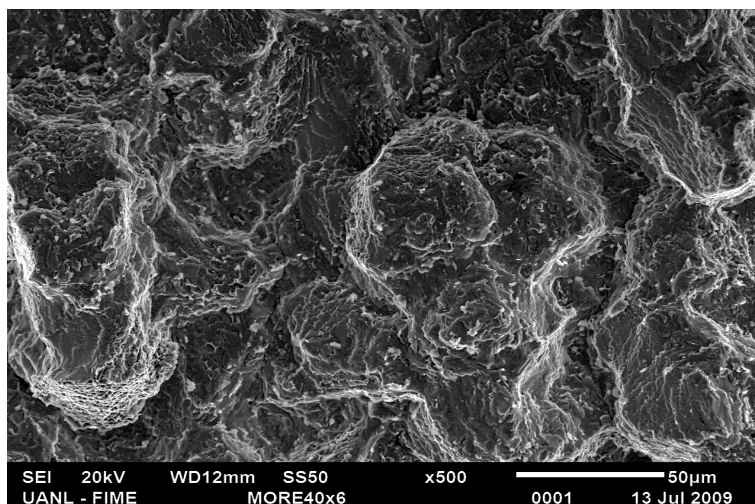


Figura 91 SEM con electrones secundarios, fractografía de la aleación envejecida a 750°C durante 1000 h, 500X.

4.2.4 Evolución Microestructural de la Aleación 35Cr-45Ni-0.1C.

Del análisis previo se puede mencionar que los principales cambios en la microestructura de la aleación durante el envejecido, fueron a) la precipitación de carburos secundario, b) la transformación de los carburos primarios. Estos cambios afectan la composición química de la matriz austenítica. A continuación se analizan con detalle estos cambios.

4.2.4.1 Precipitación de Carburos Secundarios.

Los análisis EDX en los carburos secundarios globulares y alargados correspondientes a la aleación envejecida a 750°C por 500 y 1000 h, mostrados en las Figuras 83 y 87, indican que estos carburos son ricos en cromo. En los análisis de difracción de rayos X (Figuras 88, 89, 90) sólo se identificaron fases que contienen niobio, níquel y silicio y Fe γ . Pero aun así se observa que los

carburos secundarios tienen la tendencia a crecer a lo largo de las direcciones bien definidas, ver Figuras 75 y 78, de donde se puede deducir que las partículas precipitadas son del tipo Cr_{23}C_6 , ya que estos carburos nuclean y crecen en los planos $\{110\}$ [51] (análisis en la sección 4.1.4.1).

4.2.4.2 Cambios en la Red de Carburos Primarios.

En la aleación 35Cr-45Ni-0.1C en su condición de metal base, los carburos primarios claros se identificaron como ricos niobio, por espectroscopía de rayos X y por difracción de rayos X como NbC.

En la aleación en su condición de envejecida a 750°C por 500 h. Por espectroscopía de rayos X, se observan dos fases claras primarias. La Fase Clara I rica en niobio y La Fase Clara II rica en niobio, níquel y silicio, observadas en los espectros de la Figura 81. Por otro lado en la Tabla XIX se muestra la composición química semicuantitativa, en la cuales las fases NbC y $\text{Nb}_3\text{Ni}_2\text{Si}$ aparecen como fases probables. Por último difracción de rayos X identifica la fase NbC (por su composición puede corresponder a la Fase Clara I), $\text{Nb}_3\text{Ni}_2\text{Si}$ y Nb_4NiSi (por su composición pueden corresponder a la Fase Clara II).

En la aleación en su condición de envejecida a 750°C por 1000 h, por espectroscopía de rayos X, se observan dos fases claras primarias. La Fase Clara I rica en niobio y La Fase Clara II rica en niobio, níquel y silicio, observadas en los espectros de la Figura 85. Por otro lado en la Tabla XX se muestra la composición química semicuantitativa, en la cuales las fases NbC y $\text{Nb}_3\text{Ni}_2\text{Si}$ aparecen como fases probables. Por difracción de rayos X se identifica la fase $\text{Nb}_3\text{Ni}_2\text{Si}$ (por su composición puede corresponder a la Fase Clara II). Por su composición, la fase rica en niobio (Fase Clara I) probable es NbC. (Tabla XX).

El análisis anterior permite afirmar que los carburos primarios claros (NbC) se transforman en la fases claras primarias intermetálicas ($\text{Nb}_3\text{Ni}_2\text{Si}$ y Nb_4NiSi) como resultado del envejecido, dicha transformación no es completa puesto que a 500 h y 1000 h de envejecido se encontraron aún carburos ricos en niobio. Estudios en aleaciones similares han reportado la transformación del carburo NbC a una fase intermetálica referida como fase-G [11, 22, 25, 30, 31, 33-35, 37].

Se ha reportado en aceros vaciados resistentes al calor que el silicio juega un papel importante, estimulando la transformación de los carburos NbC a Fase-G [13, 25, 30, 38] y también que el titanio inhibe la formación de la Fase-G [32]. La aleación 35Cr-45Ni-0.1C contiene un 1.53% de Si y 0.01% de Ti.

En la Figura 92 se muestra que el contenido de niobio de las fases claras primarias disminuye a medida que aumenta el de silicio y níquel, en función del tiempo de envejecimiento, lo que se puede tomar como evidencia de la formación de un siliciuro a partir de un carburo. Se ha sugerido que esta transformación promueve la precipitación de M_{23}C_6 , lo cual es acorde con la identificación de los carburos secundarios como M_{23}C_6 [12, 22, 30, 39].

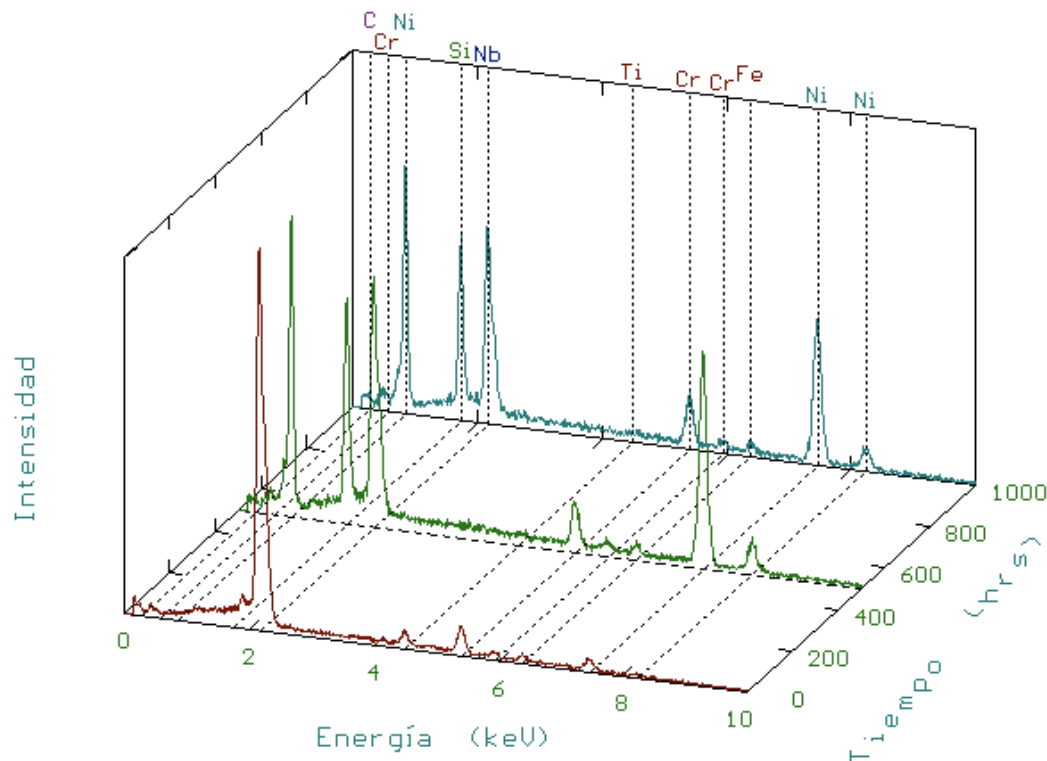


Figura 92 Espectros obtenidos del análisis puntual de las fases primarias claras en función del tiempo de envejecido a 750°C.

En la aleación 35Cr-45Ni-0.1C en su condición de metal base, los carburos primarios oscuros se identificaron como ricos en cromo por espectroscopía de rayos X, la composición química semicuantitativa (EDX) de la Tabla XVI muestra un contenido de carbono de alrededor del 30%, con una fase probable M_7C_3 .

En la de la aleación 35Cr-45Ni-0.1C en su condición de envejecida a 750°C por 500 y 1000 h, por espectroscopía de rayos X, se observan que los carburos oscuros son ricos en cromo (ver espectros de la Figura 82 y 86).

Por otro lado, en el análisis EDX de la aleación 35Cr-45Ni-0.1C envejecida por 500 h, Tabla XIX, los carburos oscuros, contienen alrededor de un 20% carbono que por su composición corresponde al carburo $M_{23}C_6$. El

análisis EDX de la aleación 35Cr-45Ni-0.1C envejecida por 1000 h, Tabla XX, los carburos oscuros contienen alrededor de un 30% carbono que por su composición corresponde al carburo M_7C_3 .

En los análisis de difracción de rayos X correspondientes a la aleación 35Cr-45Ni-0.1C envejecida a 750°C por 500 y 1000 h, los carburos ricos en cromo no fueron identificados. Sin embargo al analizar los espectros de difracción de rayos X, obtenidos del muestras envejecidas por 500 (espectros de las Figuras 88 y 89) y 1000 h (espectro de la Figura 90), por inspección se pueden observar algunos de los picos correspondientes a las fases M_7C_3 y $M_{23}C_6$.

Por lo anterior se puede afirmar que los carburos primarios oscuros se encuentran en transformación y que su contenido de carbono varía durante el tiempo de envejecimiento.

Los espectros de los carburos primarios oscuros, Figura 93, muestran que aumenta la cantidad de níquel, silicio y hierro, mientras que la de carbono cambia con el tiempo de envejecido, lo que sugiere la transformación de los carburos primarios oscuros. Al igual que para la aleación alta en carbono 35Cr-45Ni-0.5C, los carburos primarios oscuros se estarían transformando de M_7C_3 a $M_{23}C_6$ [8, 13, 25, 31, 40, 41].

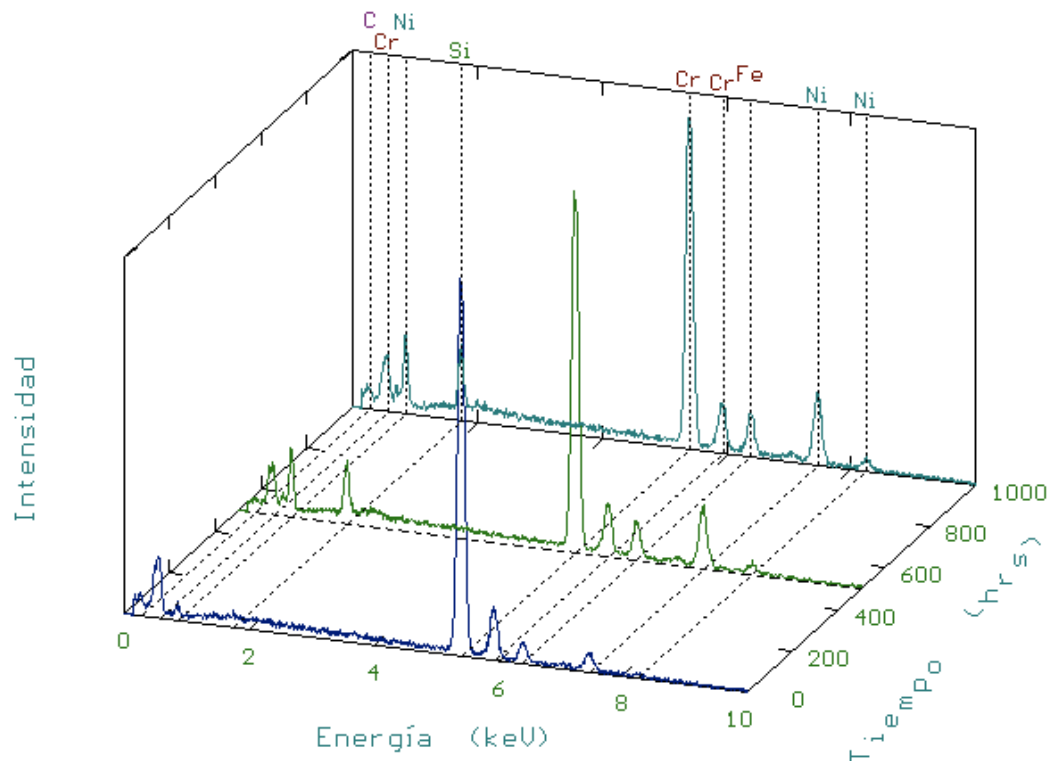


Figura 93 Espectros obtenidos del análisis puntual de los carburos primarios oscuros en función del tiempo de envejecido a 750°C.

4.2.4.3 Cambios en la Composición de la Matriz .

Se llevaron a cabo una serie de análisis de la composición química semicuantitativa (EDX) en la matriz para evaluar los cambios en su composición en función del tiempo de envejecimiento, esto se hizo mediante el promedio de tres lecturas en diferentes zonas.

En la Figura 94 se graficaron los contenidos del níquel, cromo y hierro en la matriz en función del tiempo de envejecido, el contenido de hierro no cambia con el envejecimiento, pero si los contenidos de níquel y cromo. El cambio en el contenido de cromo en la matriz sólo se detecta en la muestra que se envejece por tiempo más largo, mientras que el descenso de níquel se observó después de envejecido a 500 y 1000 h.

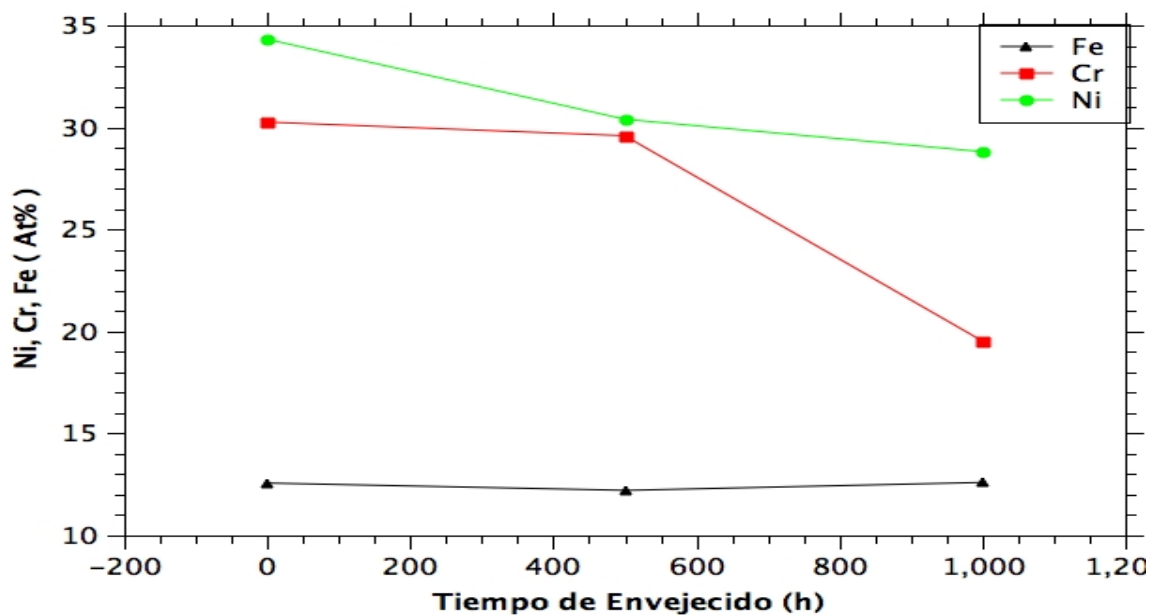


Figura 94 Cambios en los contenidos de Ni, Cr y Fe en la matriz de la aleación 35Cr-45Ni-0.1C, porcentajes obtenidos del análisis EDX, como una función del tiempo de envejecido.

4.2.4.4 Análisis de Difracción de Rayos X.

En la Figura 95 se resumen los espectros de difracción obtenidos de las muestras analizadas, en cada uno se señalan con símbolos de color negro, los picos correspondientes a las fases identificadas y con símbolos de color azul los picos de las fases NbC, M_7C_3 y $M_{23}C_6$, en los espectros obtenidos de la aleación 35Cr-45Ni-0.1C envejecida a 750°C por 500 y 1000 h, que fueron identificadas por inspección de los ángulos correspondientes a cada fase. El carburo $M_{23}C_6$ se relacionó con los carburos primarios oscuros y con la precipitación secundaria.

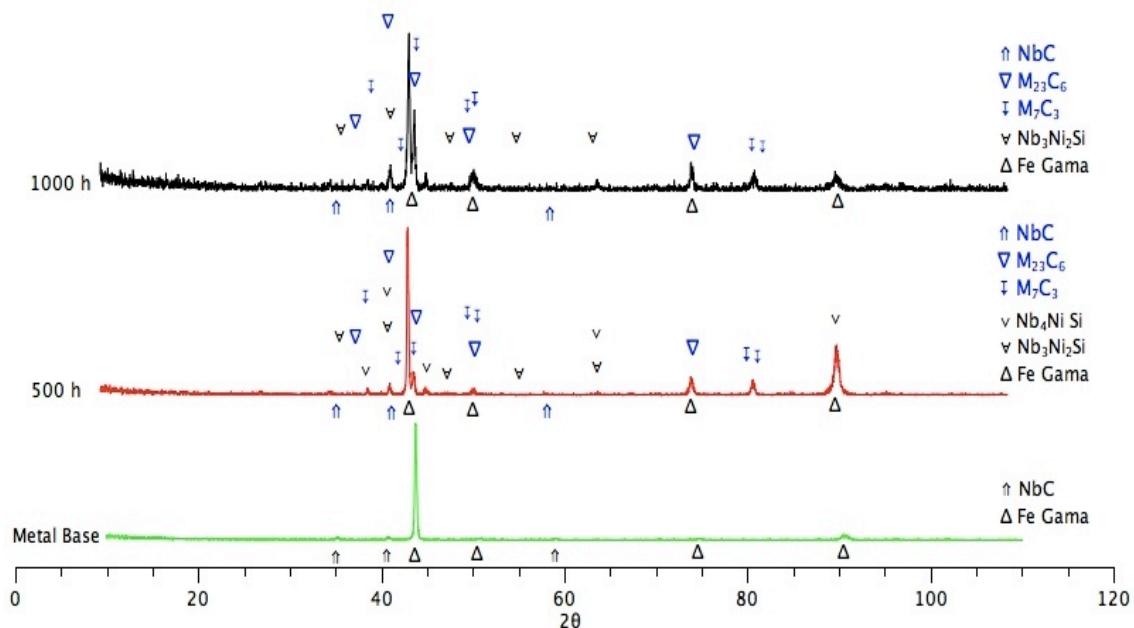


Figura 95 Picos de difracción de rayos X para valores de 2θ entre 0 y 120° de la aleación 35Cr-45Ni-0.1C metal base y envejecida a 750°C por 500 y 1000 h.

La información de la Figura 95 apoya la tesis de que los carburos primarios ricos en Nb, encontrados en el metal base, se transforman conforme aumenta el tiempo de envejecimiento y de que además la transformación no es completa ya que los carburos primarios identificados en la condición de metal base NbC, se identifican también a 500 y 1000 h de envejecido.

4.2.4.5 Efecto del Envejecimiento Sobre las Propiedades Mecánicas.

Los efectos que sobre la resistencia a la tensión y la ductilidad tiene el envejecimiento se muestran en la gráfica de la Figura 96. Durante el envejecido a 750°C por 1000 horas, la resistencia a la tensión se incrementó en un 30%, mientras que la ductilidad se redujo drásticamente en un 85%; respecto de sus valores de la aleación en su condición de metal base. Estos resultados coinciden con los obtenidos en materiales similares [7, 19, 22, 23].

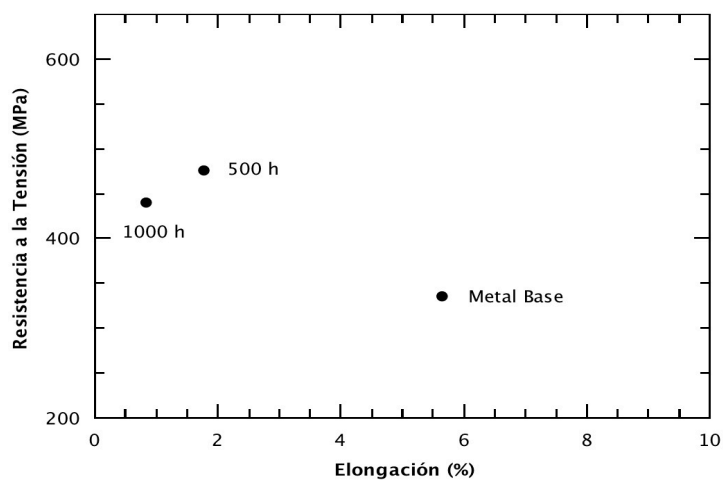


Figura 96 Efecto del Envejecimiento sobre la resistencia a la tensión y la ductilidad, de la aleación 35Cr-45Ni-0.1C.

En la Figura 97 se muestra el efecto del envejecido, con un aumento considerable en la dureza (del 65% aproximadamente).

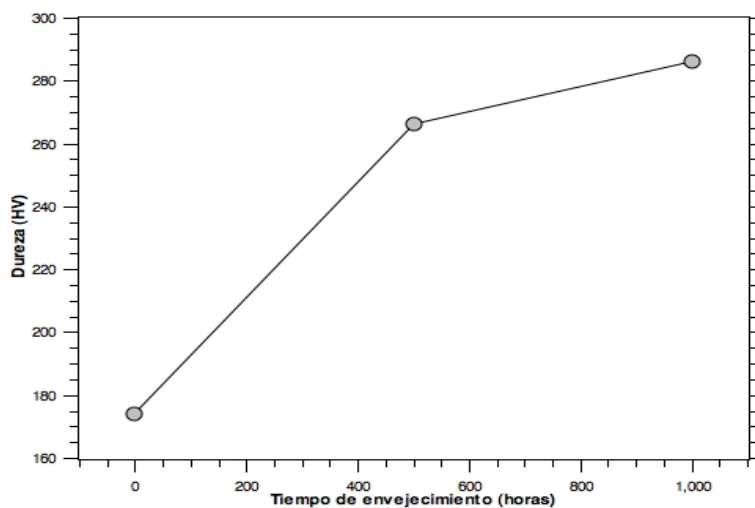


Figura 97 Dureza de las muestras de la aleación 35Cr-45Ni-0.1C, en su condición de metal base y envejecida a 750°C por 500 y 1000 h.

4.3 Comparación de las Aleaciones Resistentes al Calor Alto y Bajo Carbono.

4.3.1 Composición Química.

Las composiciones químicas proporcionadas por los análisis realizados [44], se muestran en la Tabla XXII.

TABLA XXII LA COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LAS ALEACIONES ANALIZADAS

ALEACIÓN	C	Si	Mn	Cr	Ni	P	S	Nb	Ti
ET45 MICRO	0.49	1.83	0.76	34.45	46.9	0.001	0.001	0.88	0.1
MORE40X	0.15	1.53	1.03	34.02	45.09	0.02	0.01	1.31	0.08

Los resultados de los análisis químicos muestran que la principal diferencia entre ambas aleaciones está en los contenidos de carbono, silicio, manganeso y de niobio. Sin embargo, la variación en el contenido de carbono, es más relevante para el estudio de la evolución de la microestructura conforme las aleaciones envejecen. Dado las fases presentes en las aleaciones y su evolución, las diferencias en el los contenidos de silicio y niobio pueden también influir.

4.3.2 Microscopía Óptica de las Aleaciones.

La microscopía óptica de las aleaciones analizadas, en su condición de metal base y envejecidas a 750°C por 1000 h, se muestran en la Figura 98, se aprecia que las aleaciones en su condición de metal base (Figura 98(a) y (b)),

cuentan con una microestructura de matriz austenítica y la presencia de carburos primarios eutéticos; en la condición de envejecidas a 750°C por 1000 h (Figura 98 (c) y (d)), se observan cambios en la morfología de los carburos primarios y abundante precipitación secundaria.

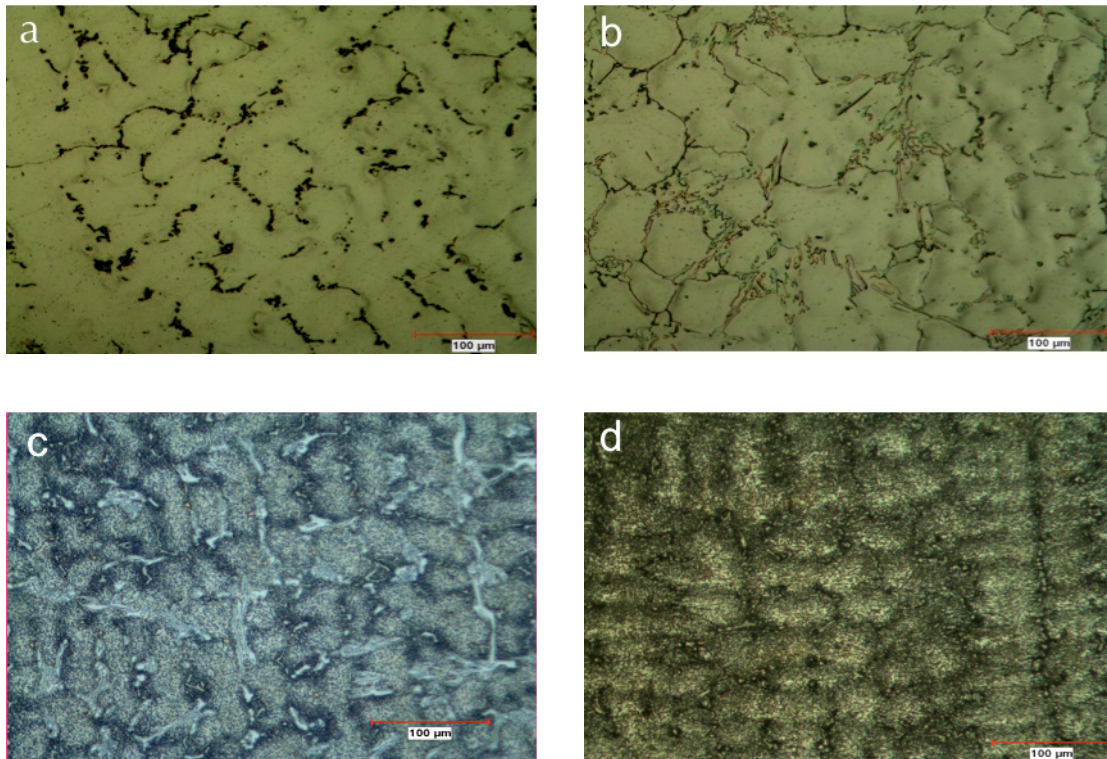


Figura 98 Microestructura de las aleaciones analizadas, 200X, microscopio óptico (a) Metal base aleación 35Cr-45Ni-0.5C, (b) Metal base aleación 35Cr-45Ni-0.1C, (c) Aleación 35Cr-45Ni-0.5C envejecida a 750°C por 1000 h, (d) Aleación 35Cr-45Ni-0.1C envejecida a 750°C por 1000 h.

4.3.3 Microscopía Electrónica e Identificación de Fases.

La microscopía electrónica de barrido de las aleaciones analizadas, en su condición de metal base y envejecidas a 750°C por 1000 h, se presenta en la Figura 99, en donde se indican las fases presentes en cada aleación identificadas por EDX y XRD. En su condición de metal base (Figura 99 (a) y

(b)), en las aleaciones se identificaron los carburos primarios NbC, M_7C_3 y la matriz como Fe Gama, la diferencia se encuentra en el tamaño de los carburos primarios, en particular en el tamaño de los carburos primarios oscuros, siendo mayor en la aleación alto carbono. En su condición de envejecido (Figura 99 (c) y (d)), en ambas aleaciones se identificaron los carburos primarios NbC, Nb_3Ni_2Si , M_7C_3 , $M_{23}C_6$ y los carburos secundarios $M_{23}C_6$.

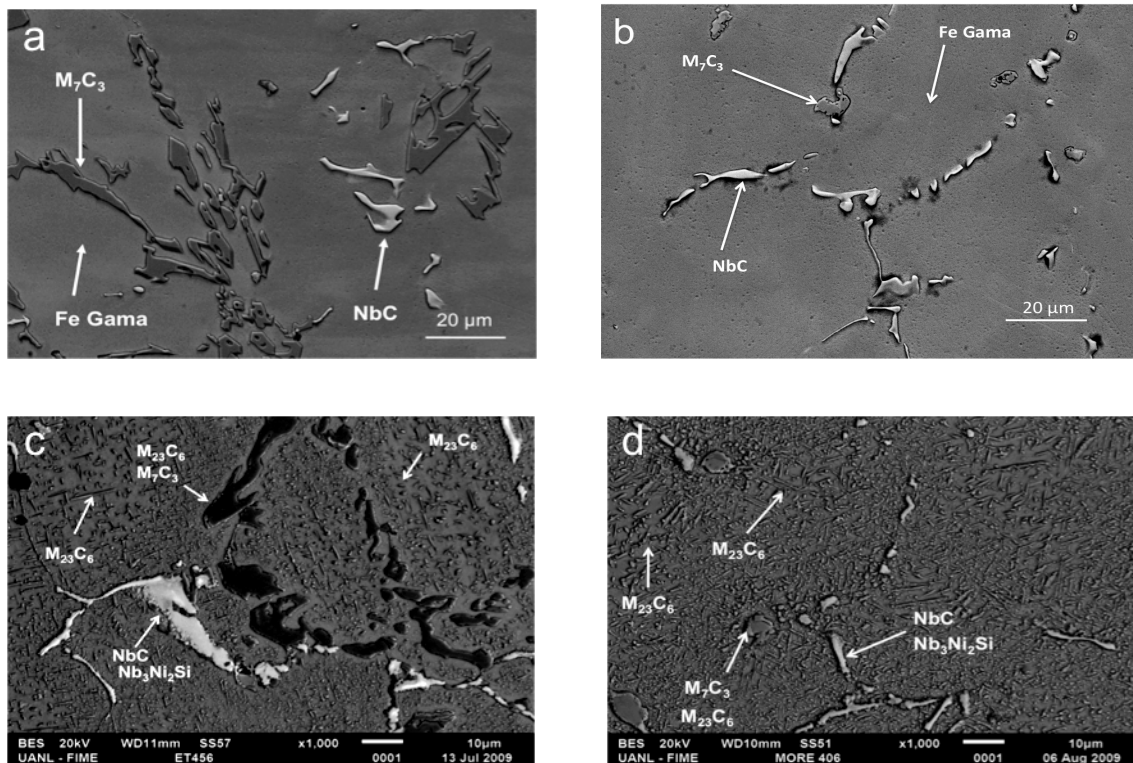


Figura 99 Microestructura de las aleaciones analizadas, 1000X, microscopio electrónico de barrido (a) Metal base aleación 35Cr-45Ni-0.5C, (b) Metal base aleación 35Cr-45Ni-0.1C, (c) Aleación 35Cr-45Ni-0.5C envejecida 1000 h, (d) Aleación 35Cr-45Ni-0.1C envejecida 1000 h.

Con la intención de cuantificar las diferencias entre las microestructuras de ambas aleaciones, se analizaron las áreas de las fases presentes mediante un programa de análisis de imágenes.

El porcentaje de área de las fases presentes en las aleaciones para los diferentes tiempos de envejecido se presentan en la Figura 100, donde se

puede observar que los porcentajes de área de los carburos primarios oscuros en la condición de metal base de las aleaciones son muy diferentes (0.5% de área en la aleación 35Cr-45Ni-0.1C y 10% de área en la aleación 35Cr-45Ni-0.5C). A mayor contenido de carbono, mayor el porcentaje de área de carburos primarios oscuros. El área de los carburos primarios claros de las aleaciones es muy similar (2% de área en la aleación 35Cr-45Ni-0.1C y 3% de área en la aleación 35Cr-45Ni-0.5C).

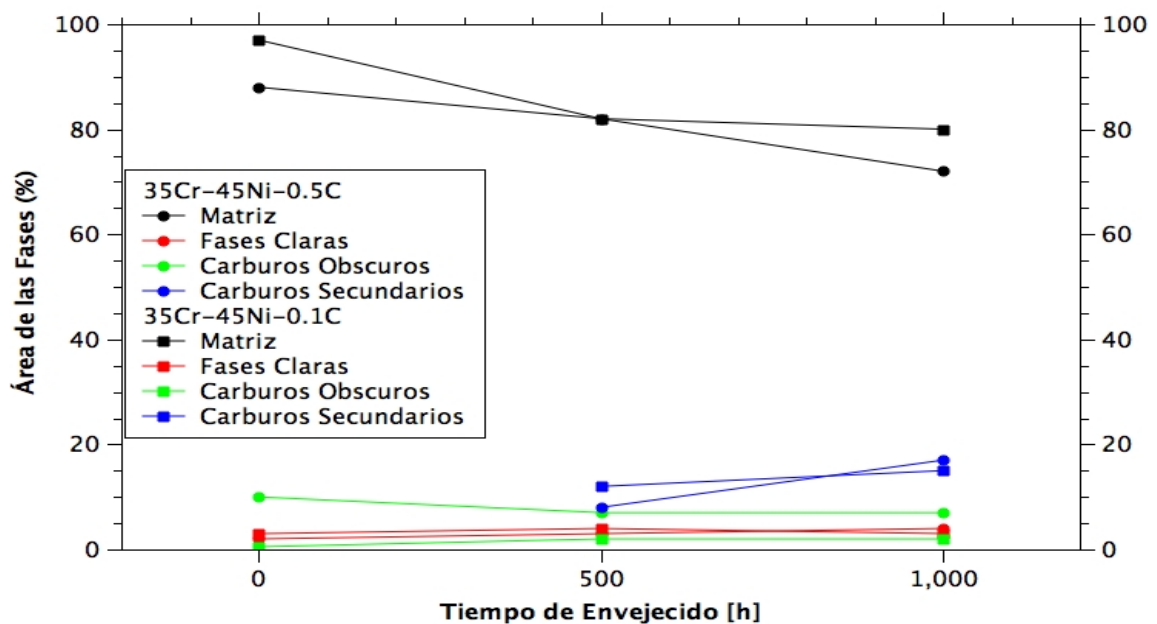


Figura 100 Área de las fases en las aleaciones en función del tiempo de envejecido a 750°C. Aleación 35Cr-45Ni-0.5C y aleación 35Cr-45Ni-0.1C.

Con el envejecimiento cambia el área de los carburos primarios oscuros, en la aleación 35Cr-45Ni-0.1C alcanza un 2% de área y en la aleación 35Cr-45Ni-0.5C disminuye a un 7% de área. Así mismo, con el envejecimiento las fases claras primarias en las aleaciones analizadas varían muy poco (3 y 4% de área en la aleación 35Cr-45Ni-0.1C y 4 y 3% de área en la aleación 35Cr-45Ni-0.5C a 500 y 1000 h respectivamente). El área que alcanzan los carburos secundarios y la disminución del área de la matriz en las aleaciones es muy similar (la matriz disminuye en un 17% de área y los carburos secundarios alcanzan 15% de área en la aleación 35Cr-45Ni-0.1C y la

matriz disminuye en un 16% de área y los carburos secundarios alcanzan 17% de área en la aleación 35Cr-45Ni-0.5C). Cabe señalar que en la aleación 35Cr-45Ni-0.1C en su condición de envejecida 500 h, el área de los carburos secundarios es mayor que en la aleación 35Cr-45Ni-0.5C, lo que indica una mayor precipitación secundaria en las primeras horas del envejecido.

Es evidente el incremento en el porcentaje de área de los carburos secundarios con el tiempo de envejecimiento. Sin embargo, a 1000 h de envejecimiento los porcentajes área de los carburos secundarios en ambas aleaciones es muy similar. Al parecer el área de carburos secundarios depende de la presencia de una mínima cantidad de carbono presente en las aleaciones.

4.3.4 Evolución Microestructural.

El estudio realizado mostró que durante el envejecimiento, en ambas aleaciones, los carburos primarios se transforman, ver Figura 101. Los carburos primarios ricos en cromo M_7C_3 , que se encuentran en las aleaciones en su condición de metal base se transforman a carburos $M_{23}C_6$ [8, 13, 25, 31, 40, 41] mientras que los carburos de niobio NbC transforman a la fase intermetálica Nb_3Ni_2Si [11, 22, 25, 30, 31, 33, 34]. Otro aspecto importante observado es que aun con el envejecido a 750°C durante 1000 h, en ambas aleaciones, las transformaciones de fase no están completas.

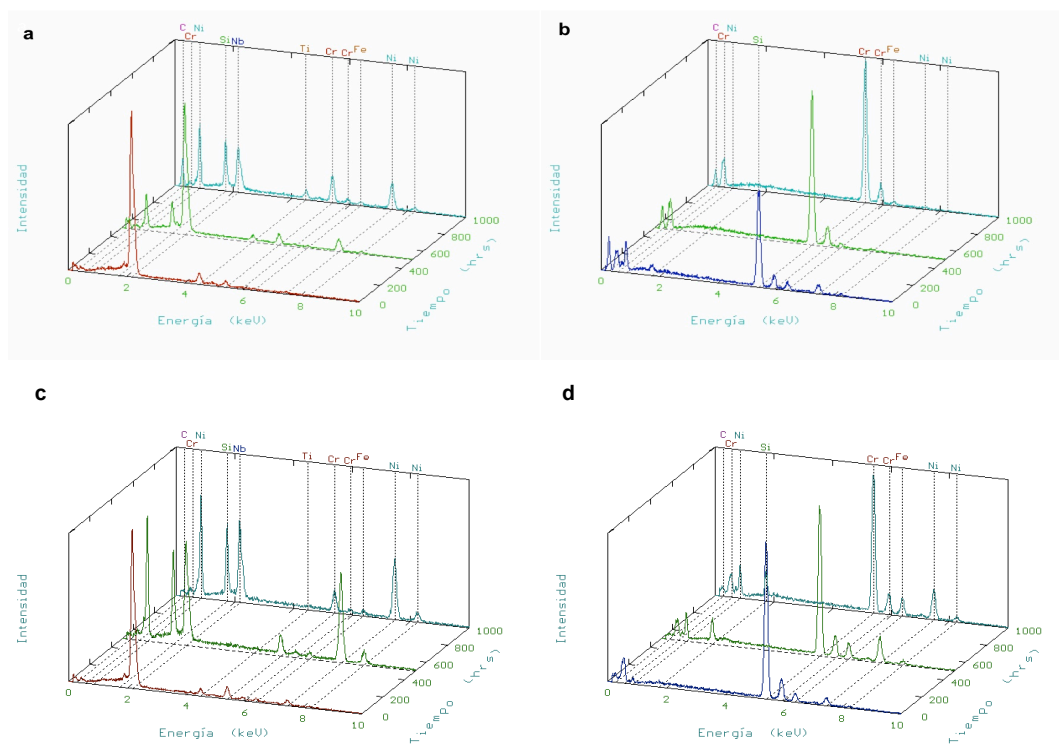


Figura 101 Espectros obtenidos del análisis puntual de los carburos primarios, (a) Fases primarias claras en la aleación 35Cr-45Ni-0.5C, (b) Carburos primarios oscuros en la aleación 35Cr-45Ni-0.5C, (c) Fases primarias claras en la aleación 35Cr-45Ni-0.1C, (d) Carburos primarios oscuros en la aleación 35Cr-45Ni-0.1C; en función del tiempo de envejecido a 750°C.

Los carburos secundarios $M_{23}C_6$, precipitados durante el envejecido han sido reportados [19], desde las primeras 168 horas, periodo suficiente para producir una considerable cantidad de precipitación, esto también fue observado en este trabajo en muestras envejecidas a 168 horas (una semana) a 750°C de éste trabajo, coincidente con el incremento en la microdureza de la aleación 35Cr-45Ni-0.5C, Figura 57. Así mismo, los carburos secundarios presentan un crecimiento preferencial a lo largo de direcciones bien definidas [51] y también se reportan como una reacción de precipitación debido a la ganancia de carbono en la matriz gracias a la transformación del carburo de niobio NbC al siliciuro Nb_3Ni_2Si [22, 30].

La matriz de ambas aleaciones presenta cambios en su composición química debido a la transformación de los carburos primarios y la precipitación secundaria, como se puede observar en la Figura 102, donde los cambios más notables son en los contenidos de níquel y de cromo.

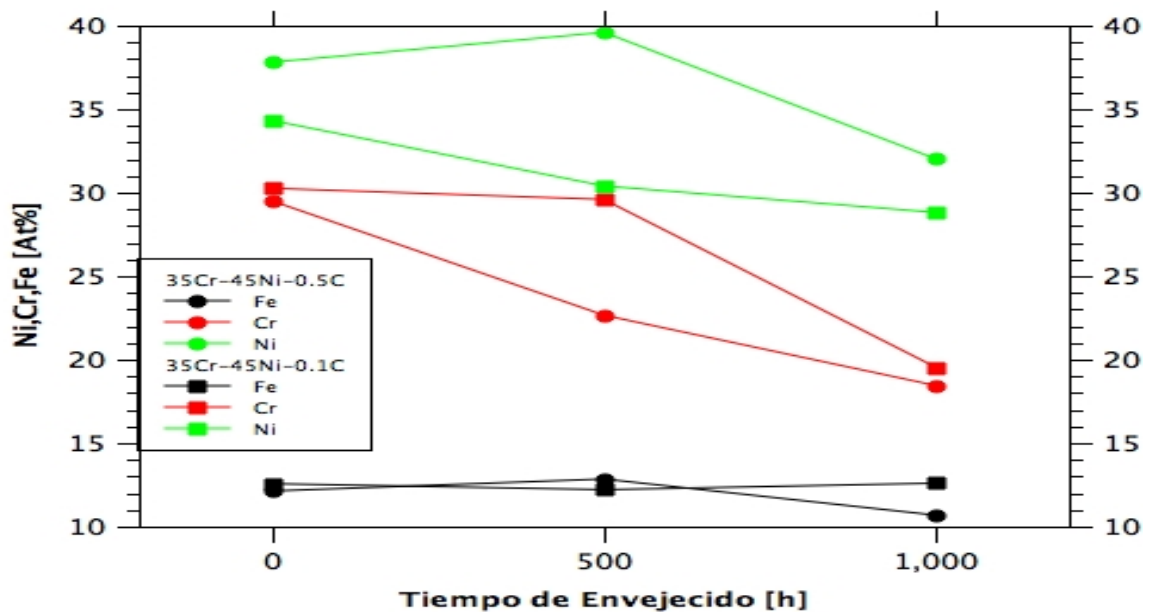


Figura 102 Cambios en los contenidos de Ni, Cr y Fe en la matriz de las aleaciones, porcentajes obtenidos del análisis EDX, como una función del tiempo de envejecido.

4.3.5 Propiedades Mecánicas.

La Figura 103 muestra que la resistencia a la tensión se incrementó con el tratamiento de envejecimiento, pero a costa de una disminución de la ductilidad para las dos aleaciones. La aleación alta en carbono 35Cr-45Ni-0.5C, en su condición de metal base y de envejecido, posee un mejor balance en sus propiedades mecánicas, es decir mayor resistencia y ductilidad con respecto a la aleación 35Cr-45Ni-0.1C. Con el tratamiento de envejecimiento las dos aleaciones aumentan su resistencia a la tensión alrededor de 100 MPa (20%).

La ductilidad de las dos aleaciones decae en un rango mayor al 70%, resultados consistentes con los obtenidos en de diferentes trabajos con aleaciones similares [7, 9, 19, 20, 22, 49].

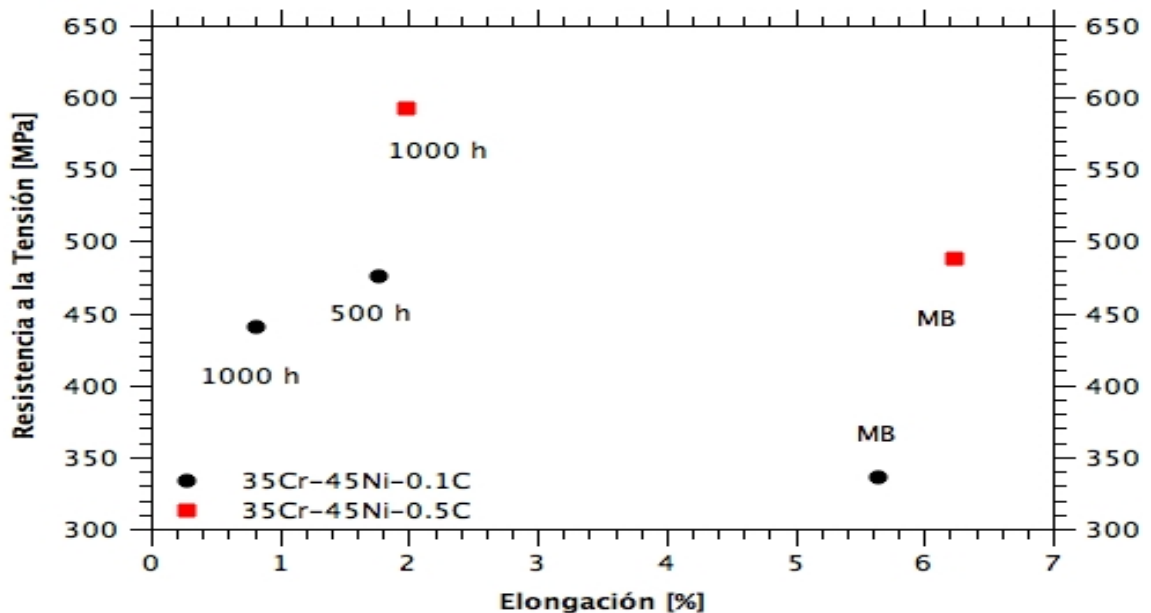


Figura 103 Propiedades mecánicas de las aleaciones 35Cr-45Ni-0.5C y 35Cr-45Ni-0.1C, envejecidas a 750°C por 1000 h.

En la Figura 104 se han incluido los resultados de los ensayos de tensión de una aleación 35Cr-45Ni-0.39C (denominada KHR45) envejecida a 750°C por 504 y 1008 h [19], se puede observar que cuando el contenido de carbono aumenta a 0.5% (aleación 35Cr-45Ni-0.5C de esta investigación), en la condición de envejecido, la resistencia a la tensión de las tres aleaciones aumenta.

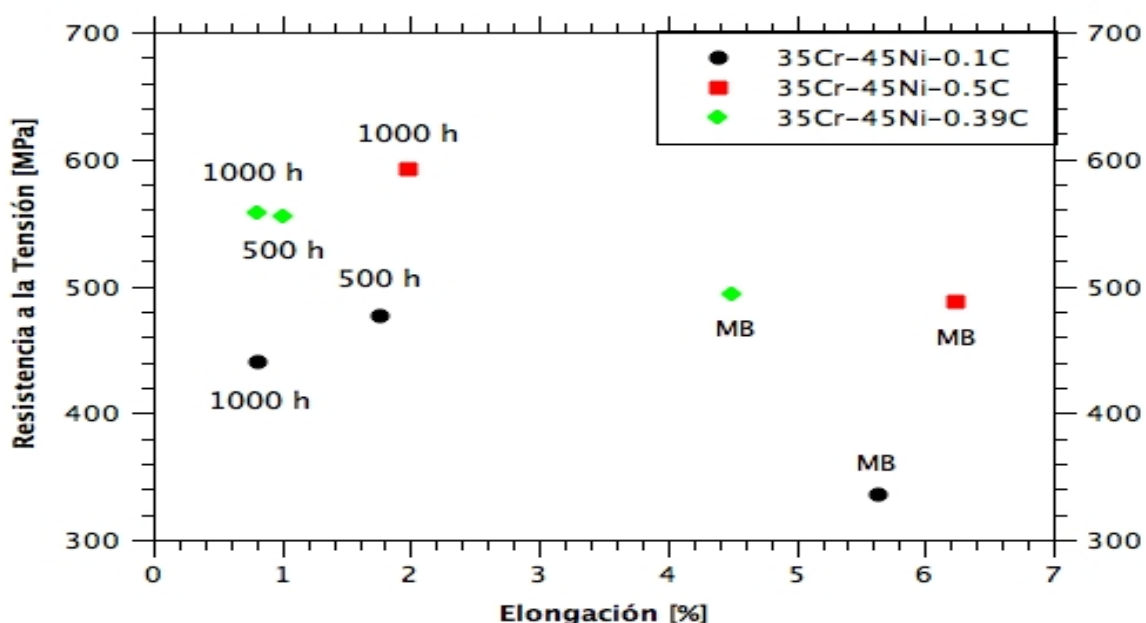


Figura 104 Propiedades mecánicas de las aleaciones 35Cr-45Ni-0.1C, 35Cr-45Ni-0.5C y 35Cr-45Ni-0.39C [19], envejecidas a 750°C.

En la Tabla XXIII se puede encontrar los valores de las fracciones Cr/C, Nb/C, Ni/C y Cr/Nb correspondientes a las aleaciones 35Cr-45Ni-0.1C, 35Cr-45Ni-0.5C y 35Cr-45Ni-0.39C [19], así como los valores de resistencia y ductilidad en su condición de metal base y envejecidas.

TABLA XXIII FRACCIONES Cr/C, Nb/C, Ni/C, Cr/Nb Y PROPIEDADES MECÁNICAS DE LAS ALEACIONES 35Cr-45Ni: ET45MICRO, KHR45 Y MORE40X.

ALEACIÓN	C	Cr/C	Nb/C	Ni/C	Cr/Nb	MB Resistencia	MB Elongación	1000h/ 750°C Resistencia	1000h/ 750°C Elongación
ET45 MICRO	0.49	70.3	1.79	95.75	39.14	487.9	6.1	592.4	1.95
KHR45	0.39	84.8	1.07	112.0	78.8	494	4.5	555	1.2
MORE40X	0.15	226.8	8.73	300.6	25.96	336.7	5.6	440.9	0.81

En la Figura 105 se puede apreciar el comportamiento de las propiedades mecánicas de las aleaciones 35Cr-45Ni-0.1C, 35Cr-45Ni-0.5C y 35Cr-45Ni-0.39C [19] en su condición de metal base y envejecidas a 750°C por 1000 h en función de las fracciones Cr/C y Nb/C. Donde se puede observar que las aleaciones en su condición de metal base y envejecidas a 750°C por 1000 h, disminuyen su resistencia a la tensión conforme la fracción Cr/C y Nb/C aumenta (Figura 105 (a) y (b)). Mientras que estas relaciones parecen tener menor efecto sobre la ductilidad, tanto en la condición de metal base como envejecidas.

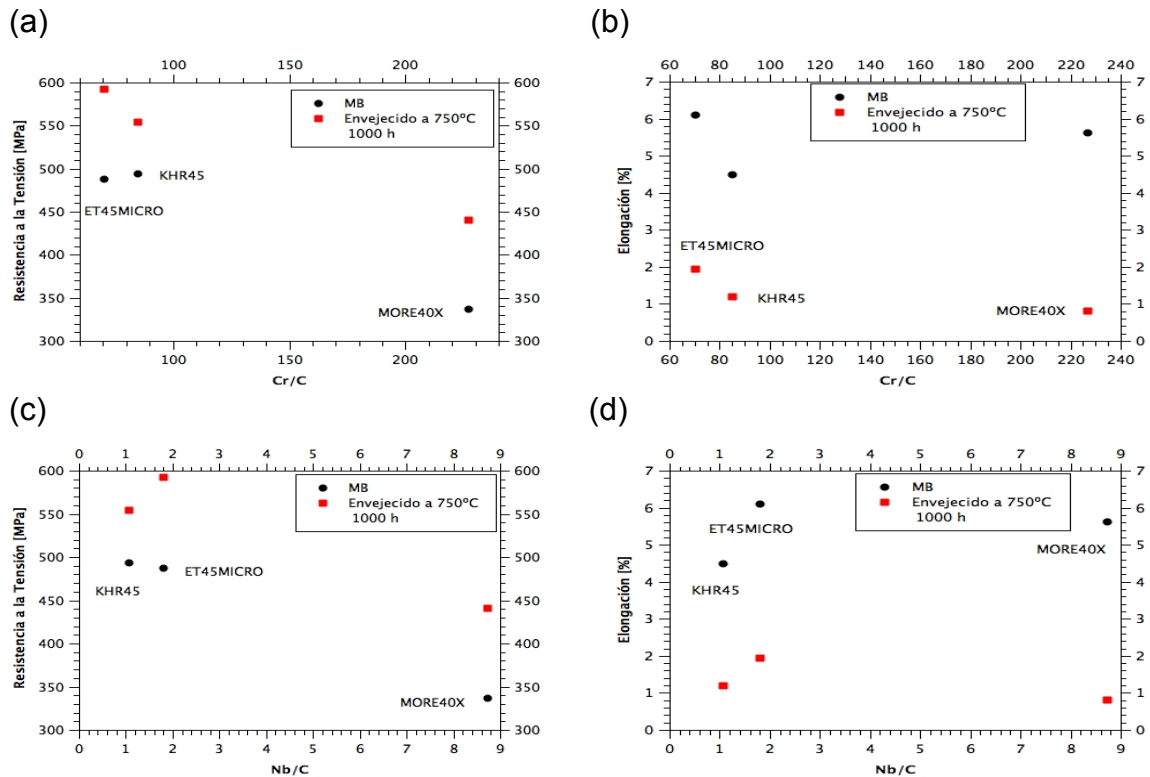


Figura 105 Propiedades mecánicas de las aleaciones 35Cr-45Ni-0.1C, 35Cr-45Ni-0.5C y 35Cr-45Ni-0.39C [19], envejecidas a 750°C, como función de las fracciones Cr/C y Nb/C.

En la Figura 106 se puede apreciar el comportamiento de las propiedades mecánicas de las aleaciones 35Cr-45Ni-0.1C, 35Cr-45Ni-0.5C y 35Cr-45Ni-0.39C [19] en su condición de metal base y envejecidas a 750°C por

1000 h en función de las fracciones Ni/C y Cr/Nb. Donde se puede observar que las aleaciones con el envejecido a 750°C por 1000 h, disminuyen su resistencia a la tensión conforme la fracción Ni/C aumenta (Figura 106 (a) y (b)); para la fracción Cr/Nb sólo se encuentra que su resistencia a la tensión aumenta de manera proporcional a su valor en la condición de metal base y que la ductilidad permanece prácticamente sin cambios (Figura 106 (c) y (d)). Se puede observar que habría una relación Cr/Nb adecuada para alcanzar una mayor resistencia a la tensión, que sería de alrededor de un valor de 38.

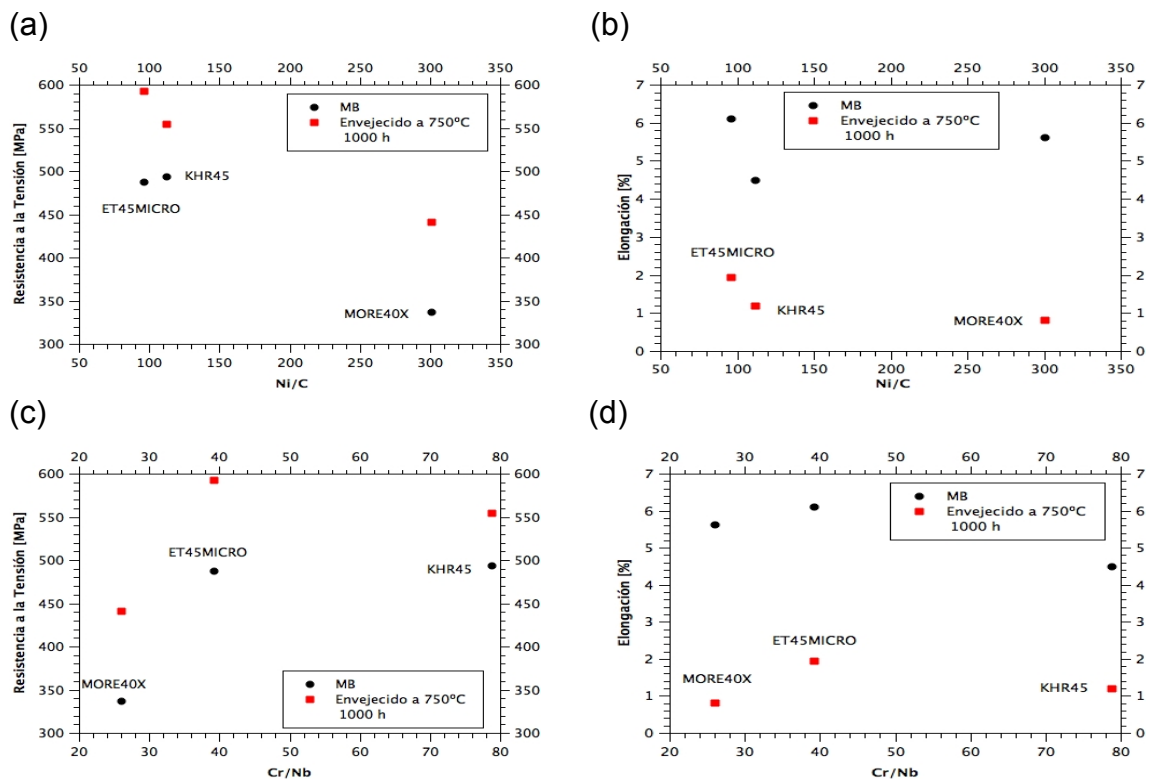


Figura 106 Propiedades mecánicas de las aleaciones 35Cr-45Ni-0.1C, 35Cr-45Ni-0.39C [19] y 35Cr-45Ni-0.5C, envejecidas a 750°C, como función de las fracciones Ni/C y Cr/Nb.

Con el fin de comparar las propiedades mecánicas de las aleaciones de ésta investigación, se incluyeron resultados obtenidos en investigaciones realizadas anteriormente, que estudian el efecto del envejecimiento sobre las propiedades mecánicas de aleaciones resistentes al calor similares [7, 19, 22].

Ver Figura 107. Se puede observar en la figura que las propiedades mecánicas de las aleaciones 35Cr-45Ni-0.5C y 35Cr-45Ni-0.1C comparadas con respecto a la aleación 25Cr-35Ni-0.4C (envejecida a 650°C y 1100°C por tiempos de 2, 8 y 24 horas) [22], indica que la aleación 25Cr-35Ni-0.4C alcanza una buena resistencia a la tensión, mientras su ductilidad disminuye en un 36%, en su condición de envejecida a 650°C, y se reduce en un 40%, envejecida a 1100°C, ésta caída en la ductilidad de la aleación en solo 24 horas de envejecido, muestra que su ductilidad podría verse comprometida después de un envejecido a tiempos mayores.

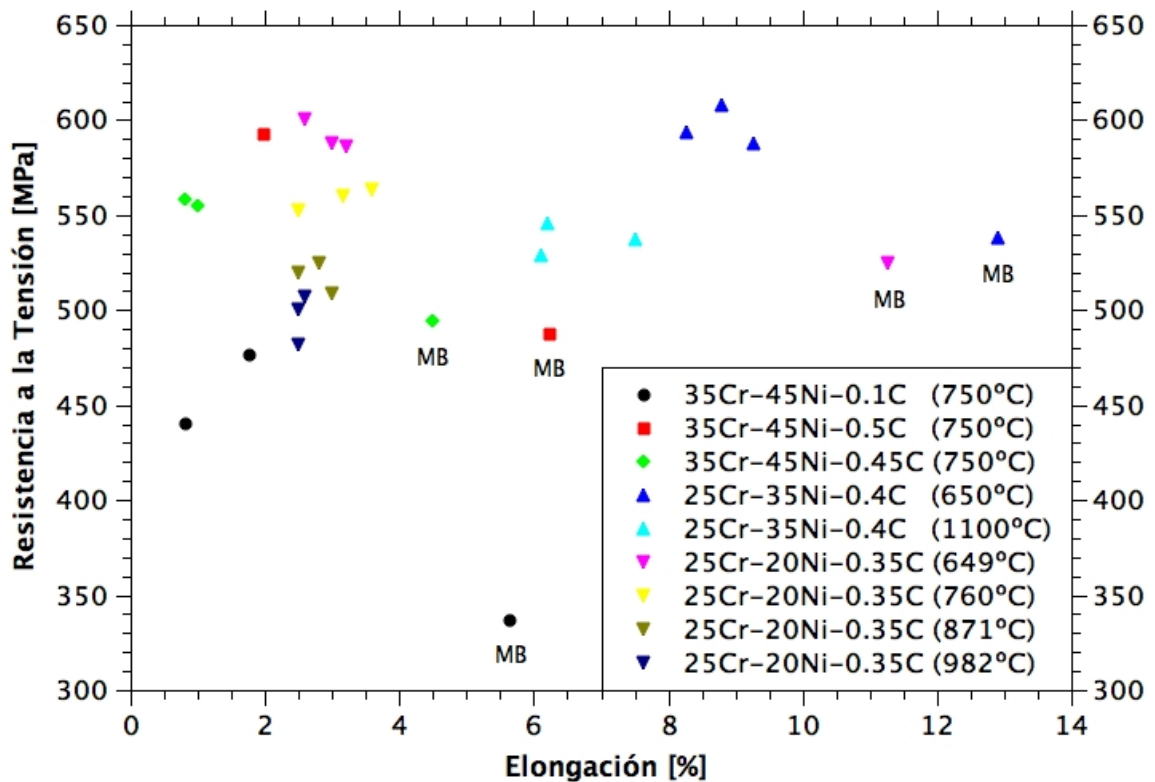


Figura 107 Propiedades mecánicas de las aleaciones 35Cr-45Ni-0.5C, 35Cr-45Ni-0.1C, aquí analizados y las propiedades de otras aleaciones con diferentes temperaturas y tiempos de envejecido.

Las aleaciones con alto cromo y níquel 35Cr-45Ni-0.39C [19] y 35Cr-45Ni-0.5C (analizada en esta investigación), alcanzan niveles de resistencia a la tensión semejantes a los de la aleación 25Cr-30Ni-0.5C (HP-50) [7], envejecida

a temperaturas de 649, 760, 871 y 982°C por 1000, 2000 y 5000 horas; en donde el envejecimiento tiene un fuerte impacto sobre la resistencia, tal como se muestra en la Figura 107, a mayor temperatura menor resistencia a la tensión. Además de los menores contenidos en cromo y níquel, es importante mencionar que la aleación 25Cr-30Ni-0.5C no contiene niobio.

Las aleaciones 35Cr-45Ni son recomendables en aplicaciones en donde además de requerir alta resistencia, los aceros estén sujetos a ambientes corrosivos y termofluencia, dado su alto contenido de cromo y níquel.

Una aportación importante de este trabajo, consiste en incluir los resultados aquí encontrados del efecto del envejecimiento sobre las propiedades mecánicas de las aleaciones 35Cr-45Ni-0.1C, 35Cr-45Ni-0.5C, con los de varias aleaciones resistentes al calor analizadas previamente en diferentes investigaciones, tal como lo muestra la Figura 107. Lo que permite situar su comportamiento en relación al de otros aceros resistentes al calor sometidos a condiciones similares y facilitar una correcta selección de los mismos. Donde se puede observar que la aleación 35Cr-45Ni-0.5C, analizada en esta investigación conserva su resistencia a la tensión a tiempos de envejecido mucho mayores que la aleación 25Cr-35Ni-0.4C y semejantes a los de la aleación 25Cr-30Ni-0.5C.

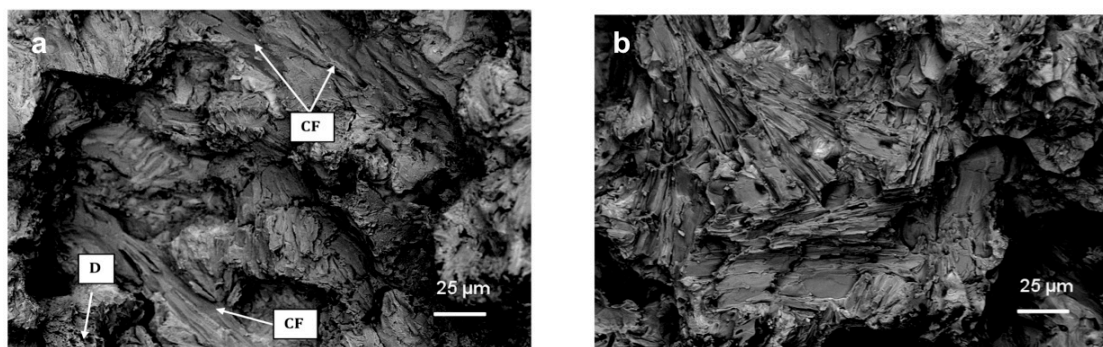


Figura 108 Fractografías de las aleaciones analizadas, 500X, microscopio electrónico de barrido con electrones retrodispersos (a) Metal base aleación 35Cr-45Ni-0.5C (b) Aleación 35Cr-45Ni-0.5C envejecida 1000 h.

Se puede observar en la Figura 108 las imágenes de la superficie de fractura de las probetas del ensayo de tensión de las aleación 35Cr-45Ni-0.5C (SEM con electrones retrodispersos). En su condición de metal base, el modo de fractura es mixto, la mayoría de la superficie presenta una fractura frágil (de apariencia frágil) ver la Figura 108 (a), pero también se pueden encontrar en la superficie de fractura, pequeñas cavidades, que indican cierta deformación plástica en la fractura. En la Figura 108 (b) se muestra la fractografía de las aleación envejecida a 750°C por 1000 h. La superficie de fractura de la muestra ensayada bajo tensión, revela facetas de clivaje típicas de un modo de fractura frágil, sin deformación plástica previa a la fractura, indicando que la matriz austenítica de las aleación ha perdido su capacidad de deformarse plásticamente.

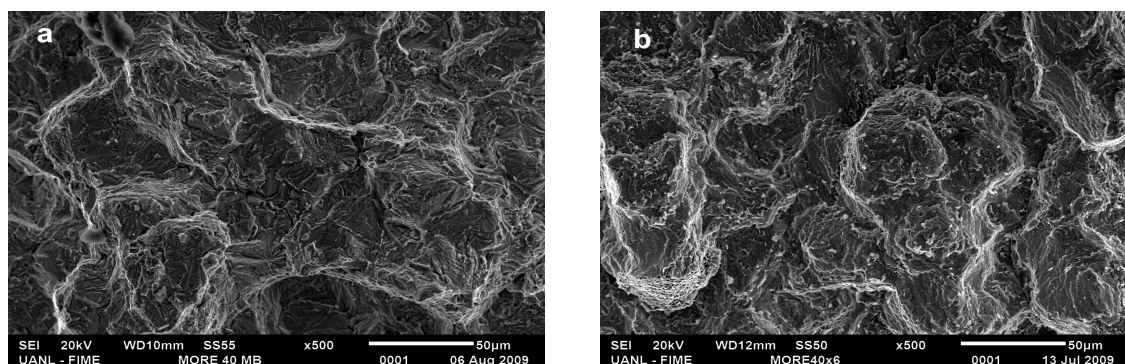


Figura 109 Fractografías de las aleaciones analizadas, 500X, imágenes de electrones retrodispersos, (a) Metal base aleación 35Cr-45Ni-0.1C, (b) Aleación 35Cr-45Ni-0.1C envejecida 1000 h; imágenes de electrones secundarios.

En la Figura 109 (a) se muestra la superficie de fractura de la probeta del ensayo de tensión de la aleación 35Cr-45Ni-0.1C (SEM con electrones secundarios), en su condición de metal base, el modo de fractura es mixto. En la Figura 109 (b) se muestra la fractografía de la aleación 35Cr-45Ni-0.1C envejecida a 750°C por 1000 h. Las superficies de fractura de la muestra ensayada bajo tensión, revela facetas de clivaje típicas de un modo de fractura frágil, sin deformación plástica previa a la fractura, indicando que la matriz

austenítica de la aleación ha perdido su capacidad de deformarse plásticamente.

En ambas aleaciones analizadas, 35Cr-45Ni-0.5C y 35Cr-45Ni-0.1C, el modo de fractura cambio de un modo mixto a un modo frágil.

CAPÍTULO 5

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

En esta investigación se analizó el efecto del envejecimiento sobre la microestructura y propiedades mecánicas de dos aleaciones resistentes al calor 35Cr-45Ni con diferente contenido de carbono (0.1 y 0.5% en peso). Las aleaciones fueron sometidas a un tratamiento térmico de envejecimiento a 750°C por 1000 h. Se analizó la evolución microestructural determinando las principales transformaciones de fase que ocurrieron y su efecto sobre el comportamiento mecánico. Como resultado de este estudio podemos obtener las siguientes conclusiones:

- En su condición de metal base ambas aleaciones presentaron una microestructura dendrítica compuesta de una matriz austenítica con una red de carburos primarios interdendríticos. En los análisis por SEM, EDX y XRD realizados a las aleaciones, se identificó a la matriz como Fe Gama y a los carburos primarios como ricos en cromo (M_7C_3) y niobio (NbC). En su condición de metal base, se encontraron diferencias en la microestructura de las dos aleaciones analizadas, atribuibles a las diferencias en los contenidos de carbono, silicio y niobio. En la aleación 35Cr-45Ni-0.5C el área de carburos primarios M_7C_3 fue 20 veces mayor que en la aleación baja en carbono 35Cr-45Ni-0.1C (10 y 0.5% en área, respectivamente); el área de los carburos primarios claros, NbC, de las aleaciones fue muy similar (2 y 3%).
- El efecto que produjeron las diferencias en los contenidos de carbono, silicio

y niobio sobre la microestructura y propiedades mecánicas de las aleaciones, en su condición de metal base, fue bastante significativa. La resistencia a la tensión en la aleación 35Cr-45Ni-0.5C fue mayor en un 30% respecto a la de la aleación 35Cr-45Ni-0.1C, mientras que la ductilidad fue menor en un 10%.

- Los resultados obtenidos de los análisis de las aleaciones durante el envejecido a 750°C por 1000 h, muestran que se produjeron cambios semejantes en la composición química y en la estequiometría de los carburos primarios. Los carburos primarios ricos en cromo, identificados como M_7C_3 , que se encuentran en ambas aleaciones en su condición de metal base, se transforman a carburos $M_{23}C_6$. Al mismo tiempo los carburos de niobio, NbC, se transforman a la fase intermetálica Nb_3Ni_2Si . Sin embargo, no fue posible determinar si la fase Nb_3Ni_2Si puede ser identificada como fase-G o fase- η . Así mismo, se observó que para las dos aleaciones, sometidas a un tratamiento de envejecido a 750°C durante 1000 h, las transformaciones de fase no han terminado. Durante el envejecido aplicado, la morfología de las fases primarias también cambian de una forma tipo esqueleto a una forma redonda en sus bordes.
- En ambas aleaciones, durante las primeras horas del envejecido aparece precipitación de carburos secundarios, identificados como $M_{23}C_6$, por su crecimiento preferencial a lo largo los planos $\{110\}$ y mediante las técnicas de EDX y Difracción de rayos X. Como consecuencia del envejecimiento a 750°C por 1000 h, el área que alcanzan los carburos secundarios $M_{23}C_6$, en las dos aleaciones es de alrededor del 17%.
- Los cambios en la matriz en ambas aleaciones, son debidos a la disminución en los contenidos de cromo y níquel, como consecuencia de la transformación de los carburos primarios y a la precipitación secundaria (el área de la matriz disminuye en alrededor del 16%).

- La resistencia a la tensión se incrementó con el tratamiento de envejecimiento, a costa de una disminución de la ductilidad para ambas aleaciones. Además, se observó que la aleación alta en carbono, 35Cr-45Ni-0.5C, en su condición de metal base y envejecida, posee un mejor balance en sus propiedades mecánicas, es decir mayor resistencia y ductilidad con respecto a la aleación 35Cr-45Ni-0.1C.
- Al comparar las composiciones químicas y los resultados de las propiedades mecánicas obtenidas de las aleaciones 35Cr-45Ni-0.5C y 35Cr-45Ni-0.1C y la aleación 35Cr-45Ni-0.39C [19], se encontró que con el fin de aumentar la resistencia a la tensión (a la temperatura ambiente) de las aleaciones resistentes al calor las relaciones Cr/C, Nb/C y Ni/C, deben tender a valores de 80 ó 100 para las fracciones Cr/C y Ni/C y de 1 para la fracción Nb/C, tanto en la condición de metal base como envejecido. Mientras la resistencia a la tensión parece alcanzar un máximo con una relación Cr/Nb de alrededor de 40.
- Al comparar las propiedades mecánicas de la aleación 35Cr-45Ni-0.1C con la de diversas aleaciones resistentes al calor presentes en la literatura se encontró que sus propiedades mecánicas (resistencia a la tensión y ductilidad) tanto en su condición de metal base como envejecida son inferiores. Eso demuestra que la aleación es recomendable para aplicaciones donde la resistencia a la corrosión sea la mayor demanda.
- Las fractografías realizadas en las aleaciones en su condición de metal base, muestran un modo mixto de fractura. La mayoría de la superficie presenta una fractura frágil. Así mismo, se pueden encontrar en la superficie de fractura, pequeñas cavidades, que indican cierta deformación plástica en la fractura. En cambio en las aleaciones en su condición de envejecidas, la superficie de fractura de las muestras ensayadas bajo tensión, revelan facetas de clivaje típicas de un modo de fractura frágil, sin deformación

plástica previa a la fractura, indicando que la matriz austenítica ha perdido su capacidad de deformarse plásticamente.

RECOMENDACIONES:

Con base a la presente investigación se hacen las siguientes recomendaciones para trabajos futuros:

- A) Con el fin de identificar los carburos primarios oscuros presentes en la aleación 35Cr-45Ni-0.1C (que sólo fueron identificados por EDX), se recomienda la separación de las fases por medio de disolución anódica de la muestra, separando los precipitados y analizando por difracción de rayos X y por SEM o TEM de los polvos obtenidos.
- B) Profundizar el estudio de estas aleaciones, analizando el efecto de los compuestos intermetálicos Nb_3Ni_2Si que se forman durante el envejecido.
- C) Analizar la evolución microestructural y las propiedades mecánicas de las aleaciones a mayores tiempos de envejecimiento e incluyendo además de altas temperaturas, condiciones en los estudios como alta presión y atmósferas agresivas, con el fin de poder acercarse a las condiciones de trabajo, bajo las cuales las aleaciones operan en las diferentes industrias donde son requeridas.
- D) Con el fin de elevar la resistencia mecánica de aleaciones 35Cr-45Ni resistentes al calor se sugiere a los fabricantes de las aleaciones que el contenido de carbono aumente y procurando que las fracciones Cr/C y

Nb/C sean de un valor de 80 o menos, la fracción Nb/C sea de alrededor de 1 y la fracción Cr/Nb sea de 40.

- E) Integrar una base de datos más amplia (mapa) del comportamiento mecánico de estas aleaciones que sirva a la comunidad científica y tecnológica en la selección de estas aleaciones.

REFERENCIAS

1. Colombier, R. and J. Hochmann, Aceros inoxidables y Aceros Refractarios, ed. D. Urmo1965, Francia.
2. ASTM-International, Metal Handbook Ninth Edition Vol. 4, in Heat Treating1981, American Society for Metals, USA.
3. ASTM-A781/A781M-99a., Specification for Castings, Steel and Alloy, Common Requirements, for General Industrial Use., 2001.
4. Inchaurza, A., Aceros Inoxidables y Aceros Resistentes al Calor ed. Limusa1981, México.
5. ASTM-International, Metals Handbook Ninth Edition Vol. 3, in Alloy Phase Diagrams1990, American Society for Metals, USA.
6. ASTM-International, Metals Handbook Ninth Edition, Vol. 2, in Properties and Selection. 1990, American Society for Metals, USA.
7. Roach, D.B. and J.A.V. Echo, Comparison of the properties of the HK-40 and HP-45 Cast Heat-Resistant Alloys. Stainless steel castings, 1982(275): p. 38.
8. Hou, W.T. and R.W.K. Honeycombe, Structure of centrifugally cast austenitic stainless steels. Part 1. HK 40 as cast and after creep between 750 and 1000°C. Mater. Sci. Technol., 1985. 1: p. 5.
9. Zhu, S.J., J. Zhao, and F.G. Wang, Creep Crack Growth of HK40 Steel. Metal. Trans. A, 1990. 21A: p. 5.
10. Thomas, C.W., M. Borshevsky, and A.N. Marshall, Assessment of thermal history of niobium modified HP50 reformer tubes by microstructural methods. Mater. Sci. Technol., 1992. 8: p. 7.
11. Barbabela, G.D., L.H. Almeida, T.L. Silveira, and I.L. May, Role of Nb in modifying the microstructure of heat-resistant cast hp steel. Mater. Charact., 1991. 26: p. 5.

12. Hou, W.T. and R.W.K. Honeycombe, Structure of centrifugally cast austenitic stainless steels: Part 2. Effects of Nb, Ti and Zr. *Mater. Sci. Technol.*, , 1985. 1: p. 8.
13. Soares, G.D.A., L.H. Almeida, T.L. Silveira, and I.L. May, Niobium additions in HP heat-resistant cast stainless steels. *Mater. Charact.*, 1992. 29: p. 10.
14. centracero.com/english/Products, Schmidt - Clemens Spain, S.A.U.
15. duraloy.com, Duraloy technologies Inc.
16. Tillack, D.J. and J.E. Guthrie, Wrought and Cast Heat-Resistant Stainless Steels and Nickel Alloys for the Refining and Petrochemical Industries. Nickel Development Institute, 1998. 10: p. 71.
17. Kirchheiner, R. and P. Woelpert, Niobium Centrifugally Cast Tubes For Petrochemical Applications.
18. Almeida, L.H.d., P.R.O. Emygdio, I.L. May, and F.C. Ferraz, Microstructural characterization and geometrical analysis of welded joints of high temperature stainless steel tubes, in *Microstructural science, Understanding microstructure: key to advances in materials*, M.G. Burke, E.A. Clark, and E.J. Palmiere, Editors. 1996, American Society for Metals, Materials Park. p. 6.
19. Rodríguez, J., S. Haro, A. Velasco, and R. Colás, Aging of cast Ni-base heat resisting alloy. *Intl. J. Cast Met. Res.* , 2004. 17: p. 5.
20. Ebert, H.W., Fabrication of HK-40 in the field. *Weld. J.*, 1976. 55: p. 7.
21. Haro, S., D. López, A. Velasco, and R. Viramontes, Microstructural factors that determine the weldability of a high Cr-high Si HK 40 alloy. *Mater. Chem. Phys.*, 2000. 66: p. 7.
22. Molina, J.O., Evolución Microestructural del Acero Refractario HP40+Nb Sometido a Altas Temperaturas, in *Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica* 1992, Universidad Autónoma de Nuevo León: Nuevo León, México.
23. Guan, K., H. Xu, and Z. Wang, Analysis of failed ethylene cracking tubes. *Engineering Failure Analysis*, 2005. 12: p. 11.

24. Gulshan, F., Q. Ahsan, A.S.M.A. Haseeb, and E. Haque, Failure Analysis of superheater Tube Supports of the Primary Reformer in a Fertilizer Factory. *Journal of Failure Analysis and Prevention*, 2005. 3: p. 5.
25. Branza, T., F. Deschaux-Beaume, V. Velay, and P. Lours, A Microstructural and Low-Cycle Fatigue Investigation of Weld-Repaired Heat-Resistant Cast Steels. *Journal of Materials Processing Technology* 2009. 209: p. 944-953.
26. Walenty, J., Solutionizing of IN519 Superalloy After Long-Term Exposure. *Advances in Manufacturing Science and Technology*, 2008. 32.
27. Piekarski, B. and J. Kubicki, Creep-Resistant Austenitic Cast Steel. *Archives of Foundry Engineering* 2008. 8(2): p. 115-120.
28. Haro, S., R. Colás, A. Velasco, and D. López, Study of Weldability of a Cr-Si Modified Heat-Resisting Alloy. *Materials Chemistry and Physics* 2002. 77: p. 831-835.
29. Piekarski, B., Effect of Nb and Ti additions on microstructure, and identification of precipitates in stabilized Ni-Cr cast austenitic steels. *Mater. Charact.*, 2001. 47: p. 6.
30. Powell, D.J., R. Pilkington, and D.A. Miller, The precipitation characteristics of 20% Cr/25% Ni-Nb stabilized stainless steel. *Acta. Metall.*, 1988. 36: p. 12.
31. Shinozaki, K., H. Kuroki, Y. Nakao, K. Nishimoto, M. Inui, and M. Takahashi, Deterioration of weldability of long-term aged HP heat-resistant cast steel containing Nb, Mo, and W. *Weld Int.*, 1999. 13: p. 10.
32. Almeida, L.H.d., A.F. Ribeiro, and I.L. May, Microstructural characterization of modified 25Cr-35Ni centrifugally cast steel furnace tubes. *Mater. Charact.*, 2002. 49: p. 11.
33. Vitek, J.M. and S.A. David, The aging behavior of homogenized type 308 and 308 CRE stainless steel. *Metall. and Mater. Trans. A*, 1987. 18A: p. 7.
34. Shi, S. and J.C. Lippold, Microstructure evolution during service exposure of two cast, heat resisting stainless steels- HP-Nb modified and 20-32Nb. *Mater. Charact.*, 2008. 59: p. 12.

35. Sourmail, T., Precipitation in Creep Resistant Austenitic Stainless Steels. Materials Science and Technology, 2001. 17.
36. Mostafaei, M., M. Shamanian, H. Purmohamad, M. Amini, and A. Saatchi, Microstructural Degradation of Two Cast Heat Resistant Reformer Tubes After Long Term Service Exposure. Engineering Failure Analysis, 2011. 18(1): p. 164-171.
37. Peng, B., H. Zhang, J. Hong, J. Gao, H. Zhang, J. Li, and Q. Wang, The evolution of precipitates of 22Cr–25Ni–Mo–Nb–N heat-resistant austenitic steel in long-term creep. Materials Science and Engineering, 2010. 527(16-17): p. 4424-4430.
38. Ibañez, R.A.P., G.D.A. Soares, L.H. Almeida, and I.L. Ma, Effects of Si content on the microstructure of modified-HP austenitic steels. Mater. Charact., 1993. 30: p. 7.
39. Tawancy, H.M., M. Luai, and Al-Hadhrami, Failure analysis of welded outlet manifold pipe in a primary steam reformer by improper selection of materials. Engineering Failure Analysis, 2009. 16: p. 8.
40. Voicu, R., E. Andrieu, D. Poquillon, J. Furtado, and J. Lacaze, Microstructure evolution of HP40-Nb alloys during aging under air at 1000°C. Mater. Charact., 2009. 60: p. 8.
41. Padilha, A.F. and P.R. Rios, Decomposition of Austenite in austenitic stainless steels. ISIJ Int., 2002. 42: p. 13.
42. Alloy, R.M.R., Hoja Técnica de Fabricante 2007.
43. DiCaprio, G., Los Aceros Inoxidables, ed. Grupinox1999, Milán, Italy
44. METROLAB, S.A.d.C.V., Informe de Prueba, 2008: San Nicolás de los Garza N.L. p. 1.
45. Int., A., ASTM Standard E8/E8M-08, in Standard Methods for Tension Testing of Metallic Materials2008: West Conshohocken, PA.
46. Centracero, S.A., Certificado de Inspección, 1997: Spain. p. 1.
47. Laigo, J., F. Christien, R.L. Gall, F. Tancret, and J. Furtado, SEM, EDS, EPMA-WDS and EBSD characterization of carbides in HP type heat resistant alloys. Mater. Charact., 2008. 59: p. 7.

48. Zhu, S.J., J. Zhao, and F.G. Wang, Creep Crack Growth of HK40 Steel. Metal. Trans. , 1990. 21A: p. 2237-2241.
49. Monobe, L.S. and C.G. Schön, Characterization of cold ductility degradation after aging in centrifugally cast 20Cr32Ni+Nb alloy tube. International Journal of Pressure Vessels and Piping, 2008: p. 1-4.
50. Duchosal, A., F. Deschaux-Beaume, C. Bordreuil, G. Fras, and P. Lours, Method for predicting risk of cracking during weld repair of heat resistant cast steels. Sci. and Technol. of Weld. & Joining, 2008. 13: p. 10.
51. Martin, J.W., Micromechanisms in particle-hardened alloys. Cambridge University Press, 1980.
52. Duraloy, Hoja Técnica del Fabricante, 1997.
53. INTERNATIONAL., A., Wrought and P/M Superalloys, in Properties and Selection, in Irons, Steels, and High-performance Alloys, N.S. Stoloff, Editor 1990. p. 950-977.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Relaciones de composición y propiedades de los aceros inoxidables.	15
Figura 2	Contenidos nominales de cromo y níquel en las aleaciones resistentes a la corrosión y al calor [3].	19
Figura 3	Diagrama de las aleaciones hierro-cromo [5].	23
Figura 4	Diagrama de las aleaciones hierro-níquel [5].	24
Figura 5	Categorías de las aleaciones en función del contenido de níquel y hierro (con contenidos de cromo de 18-20%) [6].	26
Figura 6	Diagrama ternario Fe-Cr-Ni a una temperatura de 650°C (las fases $\alpha = (\alpha\text{Fe,Cr})$, $\gamma = (\gamma\text{Fe, Ni})$ y $\alpha' = (\text{Cr})$) [5]; • Aleaciones 45Ni-35Cr.	27
Figura 7	Diagrama ternario Fe-Cr-Ni a una temperatura de 800°C (las fases $\alpha = (\alpha\text{Fe,Cr})$, $\gamma = (\gamma\text{Fe, Ni})$ y $\alpha' = (\text{Cr})$) [33]; • Aleaciones 45Ni-35Cr.	27
Figura 8	Efecto de carburización en la microestructura de un acero HP-Nb...	35
Figura 9	Efecto del níquel en la resistencia a la carburización de las aleaciones Cr-Ni [16].	37
Figura 10	Variación del contenido en cromo correspondiente al entorno de dos cristales contiguos con presencia de carburos de cromo precipitados [34].	38
Figura 11	Tiempo de precipitación de los carburos de cromo en función del porcentaje de carbono contenido en aceros austeníticos del tipo 304 [16].	39
Figura 12	Sensibilización en un acero inoxidable 304 expuesto a temperaturas de operación entre 677-732°C [16].	40
Figura 13	Termofluencia en un acero resistente al calor austenítico expuesto a temperaturas de operación 870°C [3].	42
Figura 14	Diagrama Experimental.	44
Figura 15	Tratamiento térmico de envejecido.	49
Figura 16	Microestructura de la aleación 35Cr-45Ni-0.5C (ET45 MICRO) en su condición de metal base, 50X microscopio óptico, atacada con ácido oxálico.	52

Figura 17 Microestructura de la aleación 35Cr-45Ni-0.5C (ET45 MICRO) en su condición de metal base, 200X microscopio óptico, atacada con ácido oxálico.	52
Figura 18 Microestructura de la aleación 35Cr-45Ni-0.5C (ET45 MICRO) en su condición de metal base, 400X microscopio óptico, atacada con ácido oxálico.	53
Figura 19 Microestructura de la aleación 35Cr-45Ni-0.5C, en su condición de metal base 1000X, tomada en microscopio electrónico de barrido con electrones secundarios (SE), atacada con ácido oxálico.	54
Figura 20 Microestructura del metal base de la aleación 35Cr-45Ni-0.5C, 1000X, tomada en microscopio electrónico de barrido con electrones retrodispersados (BE), atacada con ácido oxálico.	55
Figura 21 Microestructura del metal base de la aleación 35Cr-45Ni-0.5C, 2500X, tomada en microscopio electrónico de barrido con electrones retrodispersados (BE), atacada con ácido oxálico.	55
Figura 22 Espectro EDX obtenido por análisis puntual en la matriz de la aleación, en su condición de metal base.	56
Figura 23 Espectro EDX obtenido de los carburos primarios claros de la aleación, en su condición de metal base.	57
Figura 24 Espectro EDX de los carburos primarios oscuros de la aleación, en su condición de metal base.	57
Figura 25 Espectro 1 de difracción de rayos X metal base.	59
Figura 26 Espectro 2 de difracción de rayos X metal base.	59
Figura 27 Valores reportados por el fabricante y los obtenidos experimentalmente de la resistencia a la tensión y % de elongación en 50.8 mm.	61
Figura 28 Fractografía del metal base, SEM con electrones retrodispersos, 500X.	61
Figura 29 Microestructura de la aleación 35Cr-45Ni-0.5C envejecida a 750°C durante 500 horas, 400X.	62

Figura 30	Microestructura de la aleación 35Cr-45Ni-0.5C envejecida a 750°C por 1000 horas, 400X.	63
Figura 31	Microestructura de la aleación 35Cr-45Ni-0.5C envejecida a 750°C por 500 horas, 1000X, SEM con electrones retrodispersados, atacada con ácido oxálico.....	64
Figura 32	Microestructura de la aleación 35Cr-45Ni-0.5C envejecida a 750°C por 500 horas, 2500X, SEM con electrones secundarios, atacada con ácido oxálico.....	64
Figura 33	Microestructura de la aleación 35Cr-45Ni-0.5C envejecida a 750°C por 500 horas, 2500X, tomada en microscopio electrónico de barrido con electrones retrodispersados, atacada con ácido oxálico.	65
Figura 34	Microestructura de la aleación 35Cr-45Ni-0.5C envejecida a 750°C por 1000 horas, 1000X, tomada en microscopio electrónico de barrido con electrones retrodispersos, atacada con ácido oxálico.	66
Figura 35	Microestructura de la aleación 35Cr-45Ni-0.5C envejecida a 750°C por 1000 horas, 2500X, tomada en microscopio electrónico de barrido con electrones secundarios, atacada con ácido oxálico.	66
Figura 36	Microestructura de la aleación 35Cr-45Ni-0.5C envejecida a 750°C por 1000 horas, 2500X, tomada en microscopio electrónico de barrido con electrones retrodispersados, atacada con ácido oxálico.	67
Figura 37	Microestructura de la aleación 35Cr-45Ni-0.5C envejecida a 750°C por 1000 horas, 5000X, tomada en microscopio electrónico de barrido con electrones retrodispersados, atacada con ácido oxálico.	67
Figura 38	Espectro de la matriz de la aleación 35Cr-45Ni-0.5C, envejecida a 750°C por 500 horas.....	68
Figura 39	Espectro de las fases claras primarias de la aleación 35Cr-45Ni-0.5C envejecida a 750°C por 500 horas.....	69
Figura 40	Espectro de los carburos oscuros de la aleación 35Cr-45Ni-0.5C, envejecida a 750°C por 500 horas.....	69
Figura 41	Espectros de los carburos secundarios globulares y alargados de la aleación 35Cr-45Ni-0.5C, envejecida a 750°C por 500 horas.....	70

Figura 42	Espectro de la matriz de la aleación 35Cr-45Ni-0.5C, envejecida a 750°C por 1000 horas.....	71
Figura 43	Espectro obtenido de las fases claras de la aleación 35Cr-45Ni-0.5C, envejecida a 750°C durante 1000 horas.....	72
Figura 44	Espectro de los carburos primarios oscuros de la aleación 35Cr-45Ni-0.5C, envejecida a 750°C por 1000 horas.	73
Figura 45	Espectros de los carburos secundarios globulares y alargados de las muestras de la aleación 35Cr-45Ni-0.5C, envejecida a 750°C durante 1000 horas.....	73
Figura 46	Espectro 1 de difracción de rayos X de la aleación 35Cr-45Ni-0.5C, envejecida a 750°C por 500 h.....	75
Figura 47	Espectro 2 de difracción de rayos X de la aleación 35Cr-45Ni-0.5C, envejecida a 750°C por 500 h.....	76
Figura 48	Espectro 1 de difracción de rayos X de la aleación 35Cr-45Ni-0.5C envejecida a 750°C por 1000 h.....	78
Figura 49	Espectro 2 de difracción de rayos X de la aleación 35Cr-45Ni-0.5C, envejecida a 750°C por 1000 h.....	79
Figura 50	SEM con electrones retrodispersos, fractografía de la aleación 35Cr-45Ni-0.5C, envejecida a 750°C por 1000 h, 500X.	80
Figura 51	Cambios en los contenidos de Ni, Cr y Fe en la matriz austenítica, porcentajes obtenidos del análisis EDX, como una función del tiempo de envejecido.....	82
Figura 52	Espectros obtenidos del análisis puntual de las fases claras primarias en función del tiempo de envejecido a 750°C.....	84
Figura 53	Espectros obtenidos del análisis puntual de los carburos primarios oscuros en función del tiempo de envejecido a 750°C.	86
Figura 54	Picos de difracción de rayos X para valores de 2θ entre 0 y 120° de la aleación 35Cr-45Ni-0.5C, metal base y envejecida a 750°C por 500 y 1000 h.	87
Figura 55	Efecto del Envejecimiento sobre la resistencia a la tensión y a ductilidad.....	88

Figura 56	Dureza de las muestras de la aleación 35Cr-45Ni-0.5C, en su condición de metal base y envejecida a 750°C por 1000 h.....	88
Figura 57	Variación de la microdureza (HV) de la aleación 35Cr-45Ni-0.5C, en función del tiempo de envejecimiento.....	89
Figura 58	Microestructura de la aleación 35Cr-45Ni-0.1C en su condición de metal base, 50X, microscopio óptico.	91
Figura 59	Microestructura de la aleación 35Cr-45Ni-0.1C en su condición de metal base, 200X, microscopio óptico.	91
Figura 60	Microestructura de la aleación 35Cr-45Ni-0.1C en su condición de metal base, 400X microscopio óptico.	92
Figura 61	Microestructura de la aleación 35Cr-45Ni-0.1C en su condición de metal base 1000X, SEM, imagen de electrones secundarios (SE), atacada con ácido oxálico.	93
Figura 62	Microestructura de la aleación 35Cr-45Ni-0.1C en su condición de metal base 1000X, SEM, imagen de electrones retrodispersados (BE), atacada con ácido oxálico.	94
Figura 63	Microestructura de la aleación 35Cr-45Ni-0.1C en su condición de metal base 2500X, SEM, imagen de electrones retrodispersados (BE), atacada con ácido oxálico.	95
Figura 64	Espectro obtenido por análisis puntual en la matriz de la aleación 35Cr-45Ni-0.1C, en su condición de metal base.	96
Figura 65	Espectro obtenido por análisis puntual en los carburos claros de la aleación 35Cr-45Ni-0.1C, en su condición de metal base.....	97
Figura 66	Espectro obtenido por análisis puntual en los carburos oscuros de la aleación 35Cr-45Ni-0.1C en su condición de metal base.....	97
Figura 67	Espectro 1 de difracción de rayos X, muestra de la aleación 35Cr-45Ni-0.1C en su condición de metal base.	99
Figura 68	Espectro 2 de difracción de rayos X, muestra de la aleación 35Cr-45Ni-0.1C en su condición de metal base.	100

Figura 69	Valores reportados por el fabricante y los obtenidos experimentalmente de la resistencia a la tensión y elongación en una longitud calibrada de 50.8 mm.	102
Figura 70	SEM con electrones secundarios, fractografía de la aleación 35Cr-45Ni-0.1C en su condición de metal base, 500X.....	103
Figura 71	Microestructura de la aleación 35Cr-45Ni-0.1C envejecida a 750°C por 500 h, 400X.	104
Figura 72	Microestructura de la aleación 35Cr-45Ni-0.1C envejecida a 750°C por 1000 h, 400X.	104
Figura 73	Microestructura de la aleación 35Cr-45Ni-0.1C envejecida a 750°C por 500 h, 1000X, tomada en microscopio electrónico de barrido con electrones retrodispersados, atacada con ácido oxálico.....	105
Figura 74	Microestructura de la aleación 35Cr-45Ni-0.1C envejecida a 750°C por 500 h, 2500X, tomada en microscopio electrónico de barrido con electrones secundarios, atacada con ácido oxálico.	106
Figura 75	Microestructura de la aleación 35Cr-45Ni-0.1C envejecida a 750°C por 500 h, 2500X, tomada en microscopio electrónico de barrido con electrones retrodispersados, atacada con ácido oxálico.....	106
Figura 76	Microestructura de la aleación 35Cr-45Ni-0.1C envejecida a 750°C por 1000 h, 1000X, tomada en microscopio electrónico de barrido con electrones retrodispersos, atacada con ácido oxálico.	107
Figura 77	Microestructura de la aleación 35Cr-45Ni-0.1C envejecida a 750°C por 1000 h, 2500X, tomada en microscopio electrónico de barrido con electrones secundarios, atacada con ácido oxálico.	107
Figura 78	Microestructura de la aleación 35Cr-45Ni-0.1C envejecida a 750°C por 1000 h, 2500X, tomada en microscopio electrónico de barrido con electrones retrodispersados, atacada con ácido oxálico.	108
Figura 79	Microestructura de la aleación 35Cr-45Ni-0.1C (MORE40X), envejecida a 750°C por 1000 h, 5000X, tomada en microscopio electrónico de barrido con electrones retrodispersados y atacada con ácido oxálico.	108

Figura 80	Espectro de la matriz de la aleación 35Cr-45Ni-0.1C envejecida a 750°C por 500 h.....	109
Figura 81	Espectro de las fases claras de la aleación 35Cr-45Ni-0.1C envejecida a 750°C por 500 h.....	110
Figura 82	Espectro de los carburos oscuros de la aleación 35Cr-45Ni-0.1C envejecida a 750°C por 500 h.....	110
Figura 83	Espectros de los carburos secundarios globulares y alargados de la aleación 35Cr-45Ni-0.1C de la condición de envejecida a 750°C por 500 h... ..	111
Figura 84	Espectro de la matriz de la aleación 35Cr-45Ni-0.1C envejecida a 750°C por 1000 h.....	113
Figura 85	Espectro obtenido de las fases claras de la aleación 35Cr-45Ni-0.1C envejecida a 750°C durante 1000 horas.....	114
Figura 86	Espectro de los carburos primarios oscuros de la aleación 35Cr-45Ni-0.1C envejecida a 750°C por 1000 h.	115
Figura 87	Espectros de los carburos secundarios globulares y alargados de la aleación 35Cr-45Ni-0.1C envejecida a 750°C por 1000 h.....	116
Figura 88	Espectro 1 de difracción de rayos X el acero en su condición de envejecido 500 h a 750°C.....	118
Figura 89	Espectro 2 de difracción de rayos X de la aleación 35Cr-45Ni-0.1C envejecida a 750°C durante 500 h.....	119
Figura 90	Espectro 1 de difracción de rayos X de la aleación 35Cr-45Ni-0.1C envejecida a 750°C por 1000 h.....	120
Figura 91	SEM con electrones secundarios, fractografía de la aleación envejecida a 750°C durante 1000 h, 500X.	122
Figura 92	Espectros obtenidos del análisis puntual de las fases primarias claras en función del tiempo de envejecido a 750°C.....	125
Figura 93	Espectros obtenidos del análisis puntual de los carburos primarios oscuros en función del tiempo de envejecido a 750°C.....	127
Figura 94	Cambios en los contenidos de Ni, Cr y Fe en la matriz de la aleación 35Cr-45Ni-0.1C, porcentajes obtenidos del análisis EDX, como una función del tiempo de envejecido.....	128

Figura 95	Picos de difracción de rayos X para valores de 2θ entre 0 y 120° de la aleación 35Cr-45Ni-0.1C metal base y envejecida a 750°C por 500 y 1000 h.	129
Figura 96	Efecto del Envejecimiento sobre la resistencia a la tensión y la ductilidad, de la aleación 35Cr-45Ni-0.1C.	130
Figura 97	Dureza de las muestras de la aleación 35Cr-45Ni-0.1C, en su condición de metal base y envejecida a 750°C por 500 y 1000 h.	130
Figura 98	Microestructura de las aleaciones analizadas, 200X, microscopio óptico (a) Metal base aleación 35Cr-45Ni-0.5C, (b) Metal base aleación 35Cr-45Ni-0.1C, (c) Aleación 35Cr-45Ni-0.5C envejecida a 750°C por 1000 h, (d) Aleación 35Cr-45Ni-0.1C envejecida a 750°C por 1000 h.....	132
Figura 99	Microestructura de las aleaciones analizadas, 1000X, microscopio electrónico de barrido (a) Metal base aleación 35Cr-45Ni-0.5C, (b) Metal base aleación 35Cr-45Ni-0.1C, (c) Aleación 35Cr-45Ni-0.5C envejecida 1000 h, (d) Aleación 35Cr-45Ni-0.1C envejecida 1000 h.....	133
Figura 100	Área de las fases en las aleaciones en función del tiempo de envejecido a 750°C . Aleación 35Cr-45Ni-0.5C y aleación 35Cr-45Ni-0.1C. ...	134
Figura 101	Espectros obtenidos del análisis puntual de los carburos primarios, (a) Fases primarias claras en la aleación 35Cr-45Ni-0.5C, (b) Carburos primarios oscuros en la aleación 35Cr-45Ni-0.5C, (c) Fases primarias claras en la aleación 35Cr-45Ni-0.1C, (d) Carburos primarios oscuros en la aleación 35Cr-45Ni-0.1C; en función del tiempo de envejecido a 750°C	136
Figura 102	Cambios en los contenidos de Ni, Cr y Fe en la matriz de las aleaciones, porcentajes obtenidos del análisis EDX, como una función del tiempo de envejecido.	137
Figura 103	Propiedades mecánicas de las aleaciones 35Cr-45Ni-0.5C y 35Cr-45Ni-0.1C, envejecidas a 750°C por 1000 h.....	138
Figura 104	Propiedades mecánicas de las aleaciones 35Cr-45Ni-0.1C, 35Cr-45Ni-0.5C y 35Cr-45Ni-0.39C [19], envejecidas a 750°C	139

Figura 105	Propiedades mecánicas de las aleaciones 35Cr-45Ni-0.1C, 35Cr-45Ni-0.5C y 35Cr-45Ni-0.39C [19], envejecidas a 750°C, como función de las fracciones Cr/C y Nb/C.	140
Figura 106	Propiedades mecánicas de las aleaciones 35Cr-45Ni-0.1C, 35Cr-45Ni-0.39C [19] y 35Cr-45Ni-0.5C, envejecidas a 750°C, como función de las fracciones Ni/C y Cr/Nb.	141
Figura 107	Propiedades mecánicas de las aleaciones 35Cr-45Ni-0.5C, 35Cr-45Ni-0.1C, aquí analizados y las propiedades de otras aleaciones con diferentes temperaturas y tiempos de envejecido.	142
Figura 108	Fractografías de las aleaciones analizadas, 500X, microscopio electrónico de barrido (a) Metal base aleación 35Cr-45Ni-0.5C (b) Aleación 35Cr-45Ni-0.5C envejecida 1000 h; imágenes de electrones retrodispersos, (c) Metal base aleación 35Cr-45Ni-0.1C, (d) Aleación 35Cr-45Ni-0.1C envejecida 1000 h; imágenes de electrones secundarios.	144

LISTA DE TABLAS

TABLA I DESIGNACIÓN E INTERVALOS DE COMPOSICIÓN QUÍMICA PARA ACEROS RESISTENTES A LA CORROSIÓN [4].	20
TABLA II COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LOS ACEROS VACIADOS RESISTENTES AL CALOR [4].	21
TABLA III EFECTO QUE EJERCEN LOS DIFERENTES ALEANTES EN LAS ALEACIONES BASE Fe-Ni Y BASE Ni [6].	31
TABLA IV COMPOSICIÓN QUÍMICA Y USOS GENERALES DE LOS ACEROS RESISTENTES AL CALOR DE NUEVA GENERACIÓN SEGÚN DURALOY [15].	32
TABLA V COMPOSICIÓN QUÍMICA.	50
TABLA VI COMPOSICIÓN QUÍMICA EXPERIMENTAL	51
TABLA VII ANÁLISIS SEMICUANTITATIVO EDX DE LOS CARBUROS PRIMARIOS EN LA ALEACIÓN 35Cr-45Ni-0.5C METAL BASE	58
TABLA VIII PROPIEDADES MECÁNICAS DE LA ALEACIÓN 35Cr-45Ni-0.5C.	60
TABLA IX PROPIEDADES MECÁNICAS EXPERIMENTALES DE LA ALEACIÓN 35Cr-45Ni-0.5C.	60
TABLA X ANÁLISIS EDX DE LAS FASES EN LA ALEACIÓN 35Cr-45Ni-0.5C	71
TABLA XI ANÁLISIS EDX DE LAS FASES EN LA ALEACIÓN 35Cr-45Ni-0.5C	74
TABLA XII DATOS RELACIONADOS CON LAS FASES- η Y FASE-G.	77
TABLA XIII PROPIEDADES MECÁNICAS DE LA ALEACIÓN 35Cr-45Ni-0.5C ENVEJECIDA	79
TABLA XIV COMPOSICIÓN QUÍMICA	89
TABLA XV COMPOSICIÓN QUÍMICA EXPERIMENTAL.	90
TABLA XVI ANÁLISIS SEMICUANTITATIVO EDX DE LOS CARBUROS PRIMARIOS EN.	98
TABLA XVII PROPIEDADES MECÁNICAS ALEACIÓN 35Cr-45Ni-0.1C	101

TABLA XVIII PROPIEDADES MECÁNICAS EXPERIMENTALES DE LA ALEACIÓN 35Cr-45Ni-0.1C.....	101
TABLA XIX ANÁLISIS EDX DE LAS FASES EN LA ALEACIÓN 35Cr-45Ni-0.1C	112
TABLA XX ANÁLISIS EDX DE LAS FASES EN LA ALEACIÓN 35Cr-45Ni-0.1C	117
TABLA XXI PROPIEDADES MECÁNICAS DE LA ALEACIÓN 35Cr-45Ni-0.1C ENVEJECIDA	121
TABLA XXII LA COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LAS ALEACIONES ANALIZADAS.....	131
TABLA XXIII FRACCIONES Cr/C, Nb/C, Ni/C, Cr/Nb Y PROPIEDADES MECÁNICAS.....	139